



Quaternisation partielle des poly[thio(N-R -N-R aminométhyl)-1 éthylènes]: comportement polyélectrolytique et activité optique des copolymères obtenus

Didier Vallin

► To cite this version:

Didier Vallin. Quaternisation partielle des poly[thio(N-R -N-R aminométhyl)-1 éthylènes]: comportement polyélectrolytique et activité optique des copolymères obtenus. Polymères. Université Pierre and Marie Curie, Paris VI, 1977. Français. NNT : . tel-01351320

HAL Id: tel-01351320

<https://theses.hal.science/tel-01351320>

Submitted on 22 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS VI -

pour l'obtention

DU DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Spécialité : CHIMIE MACROMOLECULAIRE

par

Didier VALLIN

QUATERNISATION PARTIELLE DES POLY [THIO (N-R₁-N-R₂ AMINOMETHYL)-1 ETHYLENES].
COMPORTEMENT POLYELECTROLYTIQUE ET ACTIVITE OPTIQUE DES COPOLYMERES OBTENUS

Soutenue le 14 Janvier 1977

MM. SIGWALT P.	Professeur à l'Université de PARIS VI	Président
QUIVORON C.	Professeur à l'Université de PARIS VI	Examineur
SELEGNY E.	Professeur à l'Université de ROUEN	Examineur
SPASSKY N.	Maitre de Recherche au C.N.R.S.	Examineur
VERT M.	Chargé de Recherche au C.N.R.S.	Examineur



THESE

présentée

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS VI -

pour l'obtention

DU DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Spécialité : CHIMIE MACROMOLECULAIRE

par

Didier VALLIN

QUATERNISATION PARTIELLE DES POLY [THIO (N-R₁-N-R₂ AMINOMETHYL)-1 ETHYLENES].
COMPORTEMENT POLYELECTROLYTIQUE ET ACTIVITE OPTIQUE DES COPOLYMERES OBTENUS

Soutenue le 14 Janvier 1977

MM. SIGWALT P.	Professeur à l'Université de PARIS VI	Président
QUIVORON C.	Professeur à l'Université de PARIS VI	Examineur
SELEGNY E.	Professeur à l'Université de ROUEN	Examineur
SPASSKY N.	Maitre de Recherche au C.N.R.S.	Examineur
VERT M.	Chargé de Recherche au C.N.R.S.	Examineur

A ma femme

A mes enfants

A mes parents

Ces recherches ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la Faculté des Sciences et Techniques de ROUEN.

Que Monsieur le Professeur E. SELEGNY trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, et avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Que Monsieur P. SIGWALT Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS VI accepte ma respectueuse gratitude pour m'avoir permis de développer ce travail dans le cadre du troisième cycle de Chimie Macromoléculaire de Paris et d'avoir bien voulu présider ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur C. QUIVORON qui, malgré le peu de temps dont il dispose, a accepté de juger cette thèse.

J'adresse ma vive reconnaissance à Monsieur N. SPASSKY, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour avoir accepté de juger ce travail et, pour l'aide qu'il m'a apportée à différentes reprises au cours de sa réalisation.

Je tiens à exprimer à Monsieur M. VERT, Chargé de Recherche au C.N.R.S., mes sincères remerciements pour l'aide constante qu'il m'a apportée tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier Madame J. HUGUET, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour l'aide efficace et les conseils fructueux qu'elle m'a prodigués.

Mon amicale reconnaissance s'adresse à mes camarades du Laboratoire pour leur sympathie, et leur esprit d'équipe.

DEFINITIONS

$$\eta_{sp}/c = \frac{t-t_0}{t_0 c} \quad \text{Viscosité réduite} \quad (100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

avec t_0 temps d'écoulement du solvant
 t temps d'écoulement de la solution
 c concentration en $\text{g} \cdot 100\text{cm}^{-3}$

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha_{lu} \cdot 10^2}{l \cdot c} \quad \text{Pouvoir rotatoire spécifique}$$

avec t température
 α_{lu} angle de rotation lu
 l trajet optique en dm
 c concentration en $\text{g} \cdot 100\text{cm}^{-3}$

$$[\Phi]_{\lambda}^t = \frac{[\alpha]_{\lambda}^t \cdot M}{100} \quad \text{Pouvoir rotatoire molaire}$$

avec M masse moléculaire du motif moyen

$$[\theta]_{\lambda}^t = \frac{\theta_{lu} \cdot M}{l \cdot c} \quad \text{Ellipticité molaire}$$

avec M masse moléculaire du motif moyen
 l trajet optique en dm
 c concentration en $\text{g} \cdot 100\text{cm}^{-3}$

SOMMAIRE

PAGE

Introduction	1
Chapitre I : Etude de la réaction de quaternisation de polyamine tertiaire du type poly [thio(N-R ₁ -N-R ₂ aminométhyl)-1 éthylène]	
I-1°) Introduction	7
I-2°) Synthèse des poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylènes] de départ	10
I-3°) Quaternisation partielle du poly [thio(N-N-diéthyl-aminométhyl)-1 éthylène]	12
I-4°) Etude de la réaction de dégradation de la chaîne polythioéther du PSP.	21
I-5°) Définition des conditions expérimentales permettant de minimiser les conséquences de la réaction de dégradation	24
I-6°) Conclusions	29
Chapitre II : Synthèse des poly [thio(N-R ₁ -N-R ₂ aminométhyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs, partiellement méthylés.	
II-1°) Introduction	31
II-2°) Synthèse et caractérisation des polymères du type poly [thio(N-R ₁ -N-R ₂ aminométhyl)-1 éthylène] racémiques et optiquement actifs	33
II-3°) Quaternisation partielle des poly [thio(N-R ₁ -N-R ₂ aminométhyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs	36
II-4°) Conclusions	39

Chapitre III : Comportement polyélectrolytique
des poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes]
partiellement méthylés

III-1°) Introduction	41
III-2°) Etude des différents échantillons de poly Et-Et,ESA racémiques partiellement méthylés, par potentiométrie et viscosimétrie	47
A) Résultats	48
B) Discussion des résultats, élaboration d'un modèle (mesures en milieu hydro-organique)	61
III-3°) Cas des polymères optiquement actifs poly Et-Et,ESA* 17 et poly Me-sec But, ESA* 4 et 7	73
III-4°) Conclusions	79

Chapitre IV : Etude des variations de l'activité
optique des polymères optiquement actifs poly
[thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] partiellement méthylés

IV-1°) Introduction	82
IV-2°) Etude des variations des propriétés chiroptiques au cours de la protonation des sites amine tertiaire de poly Et-Et,ESA* 17 en milieu aqueux et hydro- organique	87
IV-3°) Etude des variations des propriétés chiroptiques au cours de la protonation des sites amine tertiaire de poly Me-sec But, ESA* 4 et 7 en milieu aqueux et hydro- organique	99
IV-4°) Conclusions	112

Conclusions générales	114
Partie expérimentale	119

INTRODUCTION

Les premières études relatives à l'activité optique de polymères porteurs de centres asymétriques (centres chiraux) ont été réalisées sur des polymères d'origine biologique, en particulier les poly- α -aminoacides (1).

Pour ces polymères, la haute stéréorégularité (liée à la pureté configurationnelle L), l'enchaînement régulier des motifs monomères et l'existence d'interactions stabilisantes (liaisons hydrogène, interactions hydrophobes) conduisent dans certaines conditions à une conformation macromoléculaire préférentielle (structure secondaire ordonnée) telle que l'hélice α , ou la structure β des polypeptides (2). Ces structures secondaires ordonnées peuvent être déstabilisées sous l'action d'agents physiques extérieurs (solvant, température, pH, sels minéraux, etc..) au profit de conformations macromoléculaires désordonnées. Les modifications des propriétés chiroptiques ((dispersion de la rotation optique - ORD - et dichroïsme circulaire - CD -)) observées simultanément ont été reliées directement aux changements conformationnels des macromolécules. et, en particulier, aux transitions ordre-désordre : la transition hélice $\alpha \rightarrow$ pelotes statistiques par exemple.

Dans le cas de polymères synthétiques portant des centres asymétriques dans la chaîne principale ou dans les chaînes latérales, la liaison entre l'activité optique et les conformations macromoléculaires n'est pas aussi nettement établie. Dans de nombreux cas, il semble que les propriétés chiroptiques de ces polymères dépendent principalement du comportement des unités monomères, même pour des polymères possédant une haute stéréorégularité comme le poly-L-lactide (3) ou le polyoxyde de propylène (4).

L'étude de polycondensats du type formophénolique de la N-tosyl-L-tyrosine et du formaldéhyde (5) a révélé que des modi-

fications de propriétés chiroptiques aussi importantes que celles observées au cours des transitions conformationnelles de biopolymères peuvent provenir d'une modification chimique des unités monomères, sans que les conformations macromoléculaires interviennent. En généralisant ces résultats, VERT a suggéré qu'un certain nombre de réactions ou interactions chimiques peuvent conduire à d'importantes modifications d'activité optique en solution (6) (7). Il a proposé, en particulier, la possibilité d'intervention de réactions chimiques réversibles (ionisation, complexation, effet de solvant) ou de réactions chimiques irréversibles (cyclisation, hydrolyse).

La portée de cette suggestion a été limitée aux polymères non-réguliers, pour lesquels l'existence de structures secondaires ordonnées est très peu probable en solution. En d'autres termes, cela revient à considérer les unités monomères comme indépendantes les unes des autres et uniquement soumises aux lois de la statistique conformationnelle des petites molécules.

Les différentes recherches effectuées au laboratoire sur les polymères optiquement actifs porteurs de groupements réactifs, et, plus particulièrement, sur les polyacides (en milieu aqueux), les polyamides et les polyuréthanes (en milieu organique) ont montré que des réactions ou interactions chimiques sur polymères pouvaient être suivies à partir des phénomènes liés à l'activité optique (8) (9).

Dans cet ordre d'idée, l'étude des effets de la protonation des groupes amine tertiaire sur l'activité optique des polyamines poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] suivantes :



.../

avec :

$R_1 = -C_2H_5$; $R_2 = -C_2H_5$; poly Et-Et, ESA

$R_1 = -CH_3$; $R_2 = \overset{*}{-CH} - CH_3$; poly Me-sec But, ESA
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C_2H_5$

$R_1 = -CH_3$; $R_2 = -CH - \text{C}_6\text{H}_5$; poly Me- Φ , ESA
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C_2H_5$

a été abordée au laboratoire, il y a quelques années (10). Les polymères de ce type peuvent être rendus optiquement actifs soit par le centre asymétrique de la chaîne principale, soit par des centres asymétriques placés dans les chaînes latérales au niveau des substituants des atomes d'azote, soit encore par les deux à la fois. Les synthèses correspondant à ces différentes possibilités ont été mises au point (11), (12), (13).

L'ionisation progressive des chaînes macromoléculaires par protonation des sites amine tertiaire a été étudiée par potentiométrie et viscosimétrie. Un palier de pH très important observé durant presque toute la neutralisation des fonctions basiques faibles a été attribué au changement de phase des sites basiques (phase précipitée \longleftrightarrow phase aqueuse). Le précipité de polyamine est constitué de chaînes macromoléculaires non protonées. Ce phénomène de précipitation a déjà été signalé et étudié, en particulier par SHATKAY et MICHAELI (14) au cours de la neutralisation de la forme chlorhydrate de polyméthacrylate de diéthylaminoéthyle.

Les transitions électroniques optiquement actives situées dans l'ultraviolet accessibles aux mesures ont été attribuées aux chromophores thioéther et amine (15). Les changements de pouvoir rotatoire consécutifs à la protonation des

.../

fonctions amine tertiaire ont été discutées par rapport aux transitions électroniques, qu'elles soient accessibles ou non dans l'ultraviolet.

Cependant, cette étude a été limitée par le comportement de ces polyamines du point de vue de la solubilité dans l'eau et dans les milieux hydro-organiques. Les polyamines entièrement protonées sont solubles en milieu aqueux, mais précipitent rapidement lorsque la proportion de groupements fonctionnels ionisés décroît. Par exemple, la poly Et-Et, ESA précipite pour des degrés de protonation apparents de 0,9 dans l'eau, et de 0,55 dans un mélange eau (KCl 0,05 M) - acétonitrile (50/50) (10). C'est la capture d'un proton par le doublet libre de l'azote qui provoque une bonne solvation du site par l'eau, et, en fin de compte, la solubilisation de ces macromolécules. Toutefois, la protonation est réversible. Elle est supprimée par simple élévation du pH. Dans l'eau, la déprotonation est totale, et les macromolécules sous forme polybase ne portent plus aucun groupement ionisé. Ce comportement est lié au caractère basique faible des groupes amine tertiaire, et à la séparation de phase.

L'introduction le long des chaînes macromoléculaires de quelques groupes ionisés permanents de type ammonium quaternaire devait permettre leur maintien en solution aqueuse, même après complète déprotonation des groupes amine tertiaire. Dans le cas du polystyrène chloro-méthylé, quaternisé par la triméthylamine, la fixation de 30 % de charges positives est suffisante pour assurer la solubilisation du polymère dans l'eau (16).

D'une manière générale, les composés du type polyammonium quaternaire (N^+ dans les chaînes latérales ou N^+ dans la chaîne principale) ont fait l'objet de nombreuses recherches, en vue d'applications industrielles. Les synthèses et les applications de ces composés ont été passées en revue par HOOVER (17).

Toutefois, l'étude du comportement physico-chimique de ces polyions en solution n'a fait l'objet que de peu de travaux. Les quelques études relevées dans la littérature ont été principalement réalisées sur les dérivés totalement ou partiellement quaternisés de la P2VP et P4VP, par divers agents alkylants, (18), (19), (20), (21), (22), (23).

A notre connaissance, seul KIRSH (24) (25) a étudié par potentiométrie l'influence du taux de quaternisation sur le comportement polyélectrolytique en solution aqueuse de P4VP partiellement quaternisée.

Nous n'avons pas relevé dans la littérature, d'étude physico-chimique en solution de polybases optiquement actives d'origine synthétique.

Le but de ce travail était d'étudier l'influence de la quaternisation d'une partie des groupes amine tertiaire et de la protonation progressive des groupes résiduels sur le comportement polyélectrolytique et sur l'activité optique des poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] en solution aqueuse.

Pour cela, nous avons étudié dans un premier temps, les conditions de quaternisation de la polyamine la plus simple de la série :



par trois agents méthylants : l'iodure de méthyle, le bromure de méthyle et le sulfate de diméthyle.

Une réaction de dégradation de la chaîne principale (thioéther) au cours de la méthylation des sites amine tertiaire a été mise en évidence, et discutée sur la base des résultats connus en polymérisation cationique.

Dans le but d'obtenir néanmoins une série de polymères partiellement méthylés, solubles en milieu aqueux, et ayant des

.../

masses moléculaires suffisamment élevées) pour permettre d'atteindre les objectifs de ce travail, une recherche de conditions optimales de quaternisation a été réalisée pour limiter au maximum les conséquences de la dégradation.

L'étude du comportement polyélectrolytique au cours de l'ionisation progressive des sites amine tertiaire, a été faite par les méthodes les plus classiques d'étude des polyélectrolytes (titrages potentiométrique et viscosimétrique).

L'existence d'un comportement polyélectrolytique remarquable en particulier par un fort pouvoir tampon à faible taux de quaternisation en milieu apparemment homogène (palier de pH analogue à celui observé pour les polybases non quaternisées) a été mise en évidence et discutée sur la base de l'existence de microphases stabilisées par les charges permanentes.

Enfin, les propriétés chiroptiques de ces systèmes particuliers ont été étudiées en milieu aqueux et hydro-organique pour deux polymères partiellement méthylés optiquement actifs : poly Et-Et, ESA et poly (+) Me-sec But, ESA. Les variations d'activité optique observées au cours de la protonation des sites amine tertiaire sont discutées en terme de réactions chimiques et comparées avec les exemples de polymères optiquement actifs réactifs existant dans la littérature.

L'ensemble de ce travail est présenté selon le plan suivant :

Chapitre I : Etude de la réaction de quaternisation de polyamine tertiaire du type poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylène].

Chapitre II: Synthèse de poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs, partiellement méthylés.

Chapitre III: Comportement polyélectrolytique des poly [thio (N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] partiellement méthylés.

Chapitre IV: Etude des variations de l'activité optique des polymères optiquement actifs poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] partiellement méthylés.

CHAPITRE I

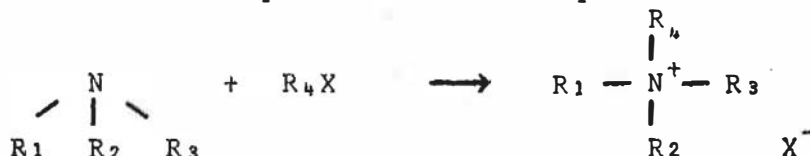
ETUDE DE LA REACTION DE QUATERNISATION DE POLYAMINE TERTIAIRE DU TYPE POLY [THIO(N-R₁-N-R₂ AMINOMETHYL)-1 ETHYLENE]

I- 1°) Introduction.

La quaternisation d'une amine tertiaire peut être réalisée par divers agents alkylants (26). Les principaux composés d'alkylation utilisés sont :

- le sulfate de diméthyle,
- les halogénures de méthyle (iodure - bromure - chlorure)
- les chlorures d'alkyle (C₂ à C₂₂)

La réaction correspondant à cette quaternisation est :



Les études concernant la quaternisation d'amines tertiaires par différents agents alkylants (27) (28) (29) ont mené aux conclusions suivantes :

- dans tous les solvants utilisés, les réactions de quaternisation obéissent à une cinétique d'ordre égal à deux (1 par rapport à l'amine - 1 par rapport à l'agent alkylant),
- la vitesse de réaction augmente avec la polarité et la polarisabilité des molécules de solvant.

Dans le cas de la quaternisation de polyamines tertiaires (18) (21) (30) (31) (32) (33), plusieurs facteurs interviennent dans la cinétique de la réaction :

- d'une part, l'encombrement stérique du site azoté (comparaison entre P2VP et P4VP) et de l'agent alkylant (comparaison entre le bromure d'éthyle et le bromure de n-dodécyle qui influencent considérablement la vitesse et le bilan de la réaction. Citons par exemple, l'alkylation de le P2VP par le bromure de n-dodécyle où le taux maximal de quaternisation est

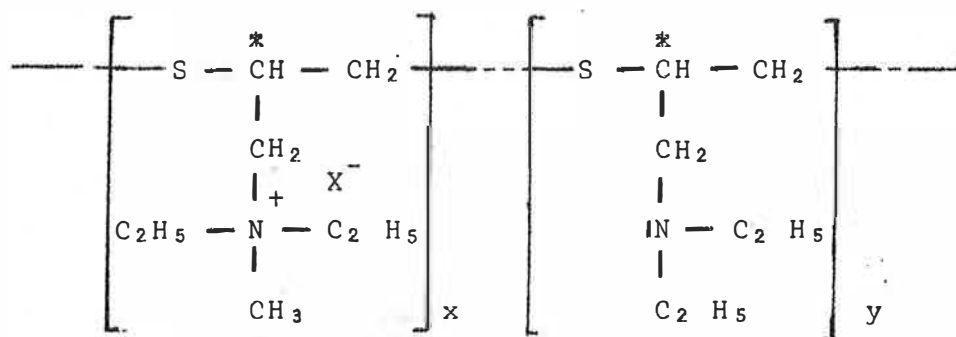
apparemment limité à 34% (19),

- d'autre part, les effets électrostatiques résultant de la création de charges positives qui peuvent limiter le taux d'alkylation et provoquer une diminution de la vitesse de réaction proportionnellement à son degré d'avancement.

Dans notre cas, le but de la quaternisation étant simplement de faire apparaître des charges permanentes pour obtenir la solubilisation en milieu aqueux des polythiiranes aminés, nous avons choisi de quaterniser par l'introduction du groupe alkyle le plus simple, c'est-à-dire le groupe méthyle. Trois dérivés méthylants ont été utilisés : le sulfate de diméthyle, le bromure de méthyle et l'iodure de méthyle, que l'on peut symboliser par CH_3X .

Compte-tenu des résultats inattendus (dégradation) des premières expériences, l'étude de la quaternisation partielle des poly [thio (N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] n'a été développée que pour le poly Et-Et, ESA.

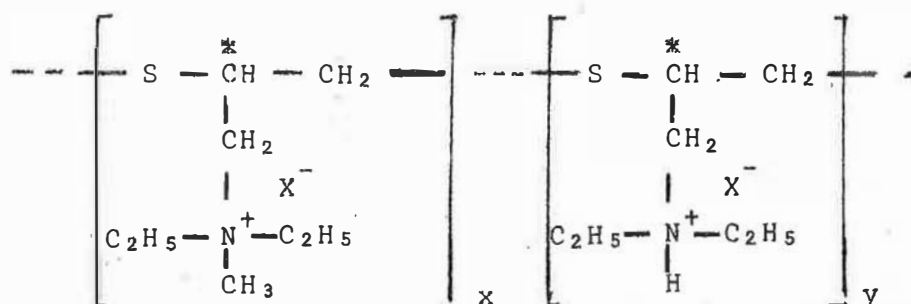
Après méthylation partielle des groupes amine tertiaire de ce polymère, on obtient les copolymères suivants :



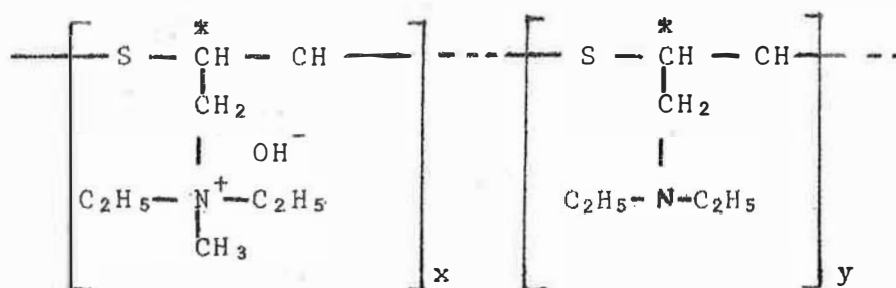
Le pourcentage de quaternisation τ est le rapport du nombre de groupes amine tertiaire méthylés (ammonium quaternaire) au nombre total de groupes amine tertiaire initialement présents, multiplié par 100, d'où :

$$\tau = \frac{100 \cdot x}{x+y}$$

Les copolymères obtenus peuvent être ensuite protonés par un acide fort HX, ce qui conduit aux composés :

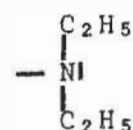


La transformation de ces polyions de la forme X^- à la forme OH^- se fait facilement par passage sur une résine échangeuse d'anions (forme OH^-) et conduit aux composés de formule :

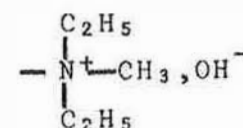


Les polymères obtenus possèdent deux types de fonctions basiques de force différente :

- des fonctions basiques faibles :

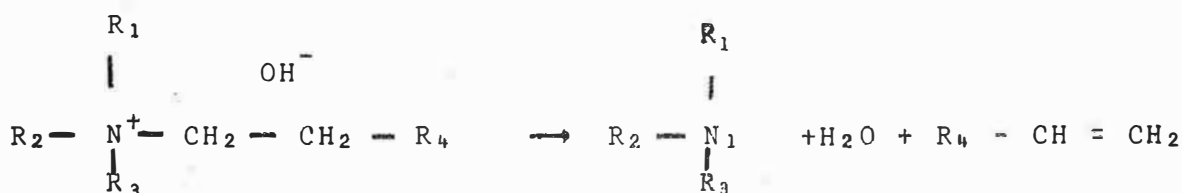


- des fonctions basiques fortes :



Les bases d'ammonium quaternaire sont susceptibles de donner lieu à une réaction d'élimination d'Hoffman (34).

Cette réaction s'écrit dans le cas le plus général :



Elle est obtenue à température élevée, sous pression et en présence de base forte ; elle a, par conséquent, peu de chance de se produire à température ambiante sur nos composés.

Par ailleurs, il faut noter que sur ces polymères, la réaction de N-méthylation est susceptible d'être accompagnée d'une réaction de S-méthylation. En effet, il est possible de former des espèces sulfonium par alkylation du soufre de composés thioéther du type $R_1 - \bar{S} - R_2$ (35) (36). Cette réaction de S-méthylation aurait dû être négligeable par rapport à la réaction de N-méthylation si l'on considère la basicité relative de ces deux hétéro-atomes ($\bar{N} > \bar{S}$) (37).

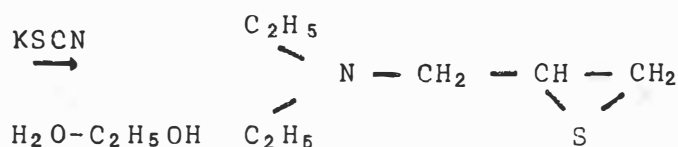
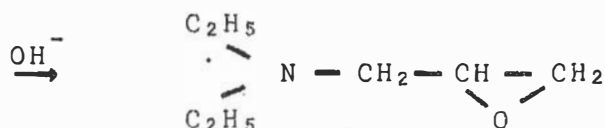
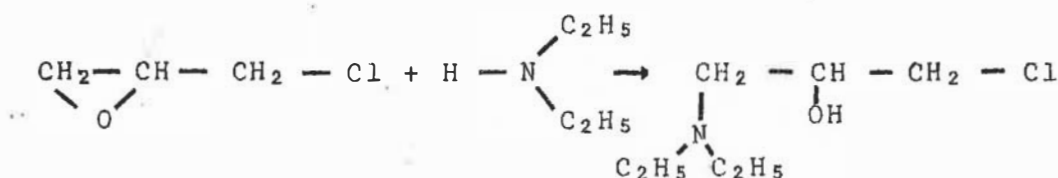
Dans un premier temps, nous avons étudié la quaternisation à l'aide d'un poly Et-Et, ESA de masse molaire $\overline{M}_n \approx 150.000$ et d'un échantillon ayant des masses plus élevées ($\overline{M}_n \approx 780.000$).

Ayant mis en évidence une réaction simultanée de dégradation de la chaîne polythioéther qui compromettrait la suite des recherches, nous avons, dans un deuxième temps chercher à minimiser les effets de cette réaction secondaire.

I- 2°) Synthèse des poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1-éthylènes] de départ.

A) Synthèse du monomère N-N-diéthyl-N-(thiiranyl-2-méthyl) amine ou Et-Et, ESA:

La synthèse des monomères ($N-R_1-N-R_2$, ESA) a déjà été décrite (38)(39). Le schéma réactionnel général, commun à tous les dérivés de ce type, est le suivant :



Le spectre ^1H RMN a été tracé à partir d'une solution de la polyamine dans le benzène deutéré. Les différents spectres obtenus sont conformes à ceux précédemment réalisés au Laboratoire (10) et représentés sur la figure 1.

I- 3°) Quaternisation partielle du poly [thio(N-N-diéthyl-aminométhyl)-1-éthylène].

Les différents essais de méthylation par l'iodure de méthyle, le bromure de méthyle et le sulfate de diméthyle ont été réalisés en solution benzénique à température ambiante.

Nous avons fait varier les paramètres suivants :

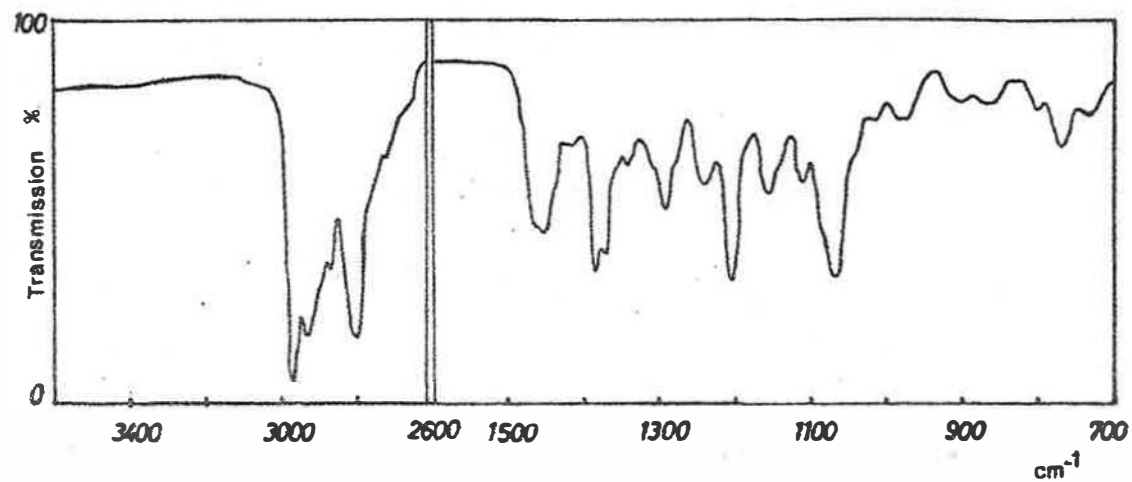
- rapport [agent méthylant] / [unité monomère]
- durée de la réaction
- concentration en polyamine
- présence de solvant polaire
- \overline{M}_n de la polyamine de départ

Les copolymères formés précipitent dans le milieu, ce qui est normal pour des composés ioniques.

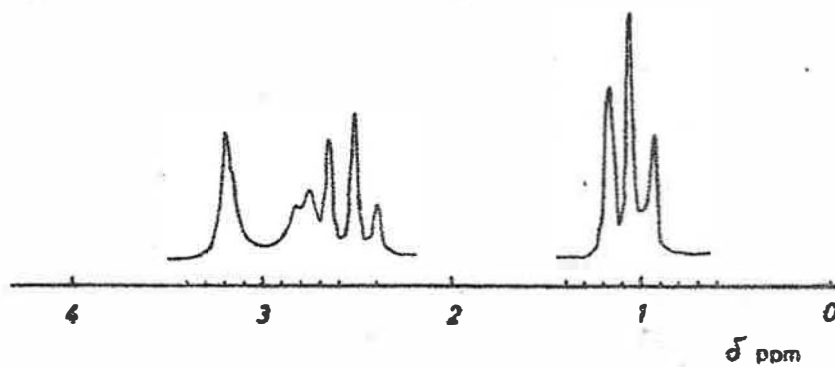
Les différents échantillons de polyamine partiellement méthylée obtenus ont été conservés sous forme chlorhydrate (essais n° 1 à 6) ou bromhydrate (essais n° 7 à 9).

Les copolymères ainsi protégés obtenus à partir de l'iodure de méthyle et du bromure de méthyle sont d'autant plus jaunes que le taux de quaternisation est élevé. Cette coloration, qui disparaît par action d'une solution de thiosulfate de sodium, est due à la présence d'iode I_2 (essais n° 1 à 5) ou de bromure Br_2 (essais n° 7 à 9), introduits probablement par oxydation des iodures ou bromures dans l'une des étapes de récupération du polymère.

D'autre part, nous avons vérifié que le taux de méthylation de ces différents composés n'évolue pas en fonction du temps.



a



b

figure 1 : a) Spectre IR de poly [thio(N-N-diéthylaminométhyl)-1 éthylène]

b) Spectre ^1H RMN de poly [thio(N-N-diéthylaminométhyl)-1 éthylène]

La détermination du taux de quaternisation a été réalisée par dosage potentiométrique de solutions aqueuses de ces différents polymères mis sous forme OH^- . Dans ces conditions, la neutralisation des fonctions basiques fortes ($-\text{N}^+$, OH^-) puis des fonctions basiques faibles ($-\text{N}-$) se traduit par deux sauts de potentiel. Les volumes équivalents déterminés par ces deux sauts permettent de calculer τ .

Les dosages potentiométriques des solutions aqueuses des différents polymères sous forme acide (chlorhydrate d'amine tertiaire) ainsi que les dosages conductimétriques réalisés sur les deux formes (acide et basique) ont permis de confirmer l'ordre de grandeur des différents taux de quaternisation, bien que la précision des mesures soit nettement inférieure à celle des dosages sur la forme basique.

On a essayé de confirmer les résultats de l'analyse potentiométrique des formes basiques, par des analyses spectrales.

Les divers copolymères préparés ont été analysés sous forme de film par spectroscopie infra-rouge. Ces films ont été obtenus par évaporation de solutions méthanoliques des différents composés mis sous forme chlorhydrate. Le spectre du chlorhydrate de polyamine non méthylé fait apparaître à $2550\text{-}2750\text{cm}^{-1}$ la bande d'absorption des groupes $\text{N}^+\text{-H}$. La méthylation partielle diminue la proportion d'azote protonable et, par conséquent, provoque la diminution progressive de cette bande avec l'augmentation de τ (figure 2).

Cependant, on n'a pas pu relier quantitativement l'intensité de cette bande au pourcentage de quaternisation en raison de sa largeur et de l'incertitude sur la localisation de la ligne de base.

L'analyse par spectrométrie ^1H RMN des différents copolymères sous forme chlorhydrate dans le D_2O n'a pas révélé de nouveaux pics attribuables aux groupes méthyle introduits par alkylation. Cependant, on a pu mettre en évidence des protons supplémentaires au niveau de l'intégration du massif situé entre 3 et 3,7 ppm correspondant aux CH et CH_2 de la chaîne macromoléculaire. Il est probable que ces protons appartiennent aux

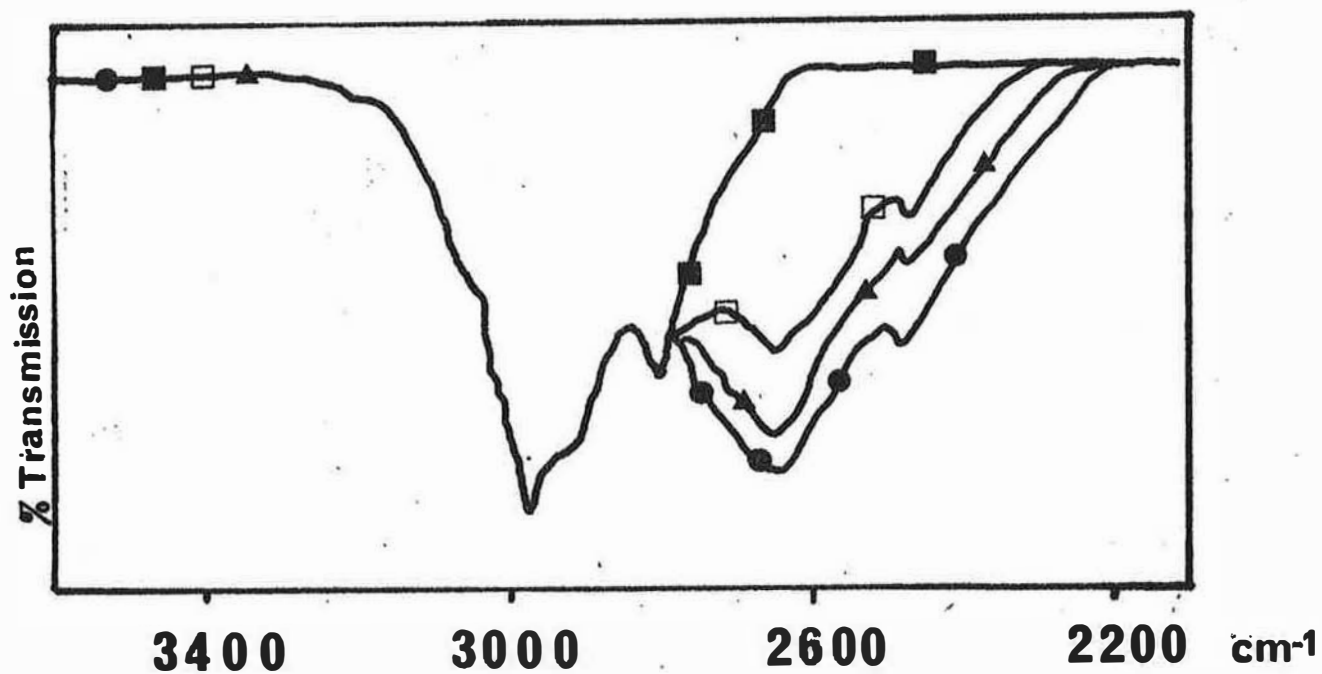


figure 2 : Influence de la méthylation sur les spectres IR .
des chlorhydrates de poly Et-Et,ESA .

●---● poly Et-Et,ESA,HCl □---□ $\tau=41\%$ ▲---▲ $\tau=15,5\%$
■---■ poly Et-Et,ESA.

* Standardisées par rapport à la bande située à $2850-3000 \text{ cm}^{-1}$
commence à tous les spectres.

nouveaux groupes méthyle. Toutefois, la variation d'intensité est difficilement fiable de manière raisonnable au pourcentage de quaternisation, du fait du grand nombre de protons initialement présents dans l'unité monomère.

L'absence de solvant organique pour les copolymères qui portent des groupements ionisés de manière permanente a imposé de mesurer les viscosités dans l'eau. Dans ce solvant, la majorité des copolymères présentent un effet polyélectrolytique qui rend difficile la détermination d'une viscosité intrinsèque à partir des courbes $\eta_{sp}/c=f(c)$ représentées sur la figure 3.

En général, on supprime l'effet polyélectrolytique par addition de sel dans la solution aqueuse. Dans notre cas, le sel supprime effectivement l'effet polyélectrolytique, **mais les temps d'écoulement mesurés** pour les copolymères à τ élevés sont alors trop proches du temps du solvant pour que les différences soient significatives.

De manière à s'affranchir de l'effet polyélectrolytique, sans ajouter de sel, nous avons effectué les mesures à concentration fixe en polymère ($C_p = 1,0 \text{ g.} 100 \text{ cm}^{-3}$ - forme 100% protonée dans l'eau) et comparé les viscosités réduites correspondantes $[\eta_{sp}/c]_{C=1,0 \text{ g.} 100 \text{ cm}^{-3}}$.

Les conditions expérimentales de méthylation ainsi que les résultats de la caractérisation des différents composés obtenus sont réunis dans le tableau I.

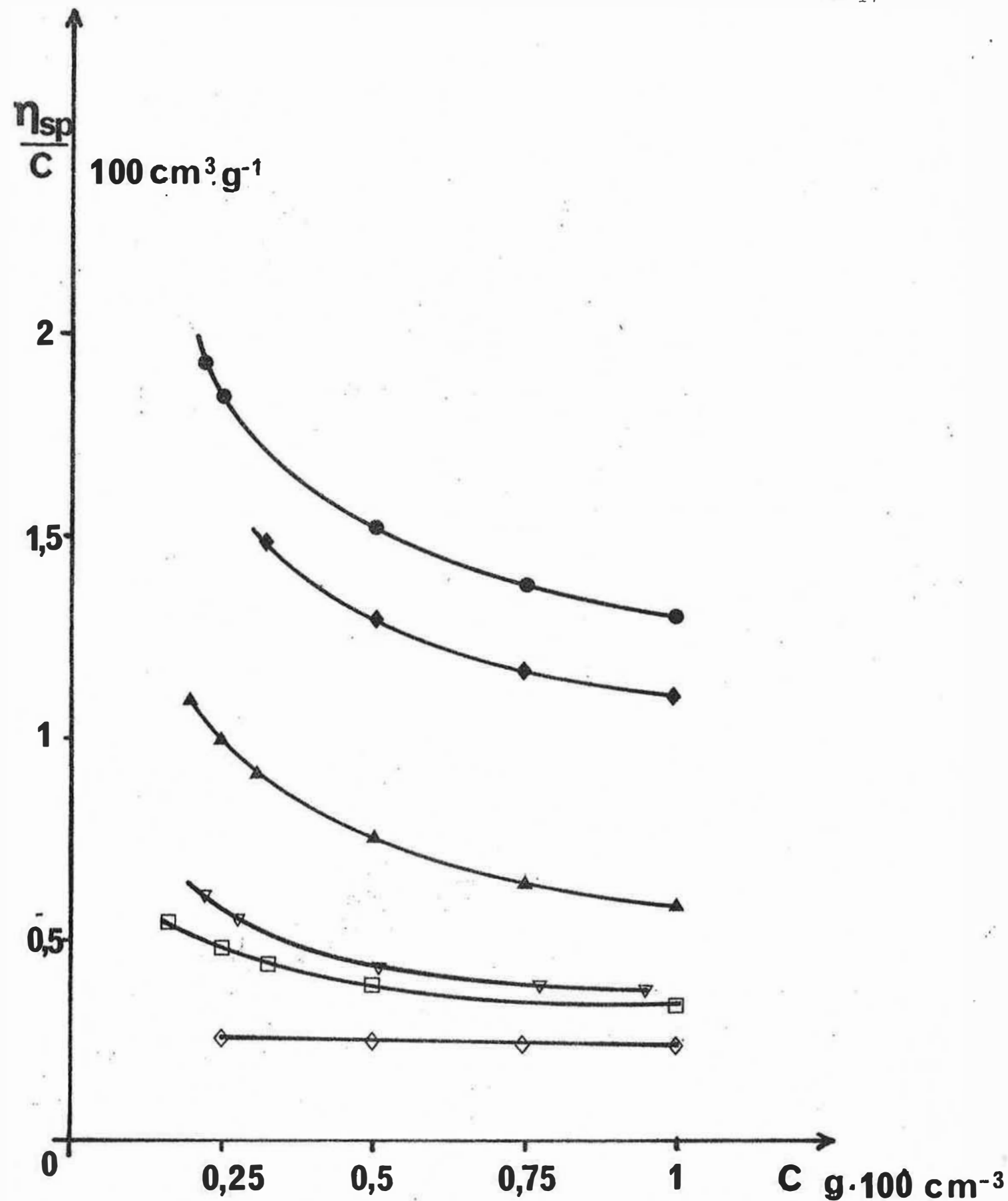


figure 3 : Influence de la méthylation sur l'effet polyélectrolytique, dans l'eau, des chlorhydrates de poly Et-Et, ESA.

●---● poly ET-Et, ESA de départ

méthylation par CH_3I : ◇---◇ $\tau=10,7\%$ ▲---▲ $\tau=15,5\%$

□---□ $\tau=41\%$ ◇---◇ $\tau=85\%$

méthylation par $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$: ▽---▽ $\tau=34\%$.

Tableau I - Méthylation partielle du poly Et-Et,ESA par l'iodure de méthyle, le bromure de méthyle et le sulfate de diméthyle en solution benzénique, à température ambiante.

n°	[polyamine]	agent de méthylation	$[CH_3X]$ [unité monomère]	temps réaction (heures)	$\tau\%$ c)	efficacité de CH_3X d)	η_{sp}/c $100cm^3g^{-1}$ e)	η_{sp}/c $100cm^3g^{-1}$ f)
1	0,6	CH_3I	0,11	48	10,7	98	1,30	1,10
2	0,6	CH_3I	0,19	48	15,5	81	1,30	0,58
3	0,6	CH_3I	0,55	48	41	75	1,30	0,35
4	0,6	CH_3I	1,10	72	75	70	1,30	0,20
5a)	0,6	CH_3I	1,10	72	85	77	1,30	0,20
6	1,0	$(CH_3)_2SO_4$	0,80	24	34	42	1,30	0,38
7	0,12b)	CH_3Br	0,80	20	23	29	8,70	1,75
8	0,12b)	CH_3Br	0,80	48	58	72	8,70	<0,15
9	0,12b)	CH_3Br	5	72	16	32	8,70	0,53

a) milieu solvant : benzène-acétonitrile 80-20 (V-V),

b) polyamine de masse moléculaire élevée (780.000) polymérisé sur sodium par Mlle S. BOILEAU du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de PARIS VI,

c) déterminé par dosage potentiométrique des formes basiques (OH^-),

d) l'efficacité de l'agentméthylant est égal à $F = \frac{\tau \times [unité monomère]}{[CH_3X]}$,

e) viscosité réduite des deux polyamines non méthylées forme 100% protonée dans l'eau ($C_p = 1g.100 cm^{-3}$) à 25°C ,

f) forme Cl^- dans l'eau ($C_p = 1g. 100cm^{-3}$) à 25°C .

A partir des résultats du tableau I, on peut déduire que :

- l'iodure de méthyle, le bromure de méthyle et le sulfate de diméthyle sont de bons agents alkylants de la polyamine ($F > 70\%$). D'après les conditions expérimentales choisies, leur ordre de réactivité n'a pas pu être déterminé,
- pour un même temps de réaction (essais 1 à 3) l'efficacité de l'agent méthylant diminue lorsque le rapport $[CH_3X]/[unité\ monomère]$ augmente; la viscosité réduite des copolymères obtenus diminue parallèlement,
- la présence d'acétonitrile augmente l'efficacité de l'iodure de méthyle (comparaison entre les essais 4 et 5) ce qui est en accord avec l'accroissement de la polarité du système solvant,
- pour une même concentration en agent méthylant (essais 7 et 8), l'augmentation du temps de réaction augmente le τ obtenu, mais simultanément fait chuter la viscosité,
- un excès important d'agent méthylant ($[CH_3X]/[unité\ monomère] = 5$) augmente apparemment la vitesse de réaction, mais fait chuter la viscosité de manière plus importante (essais 7 et 9).
- la viscosité décroît lorsque le taux de méthylation croît (essais 1 à 6 et 7 à 9).

Afin de mettre en évidence cette décroissance, nous avons représenté la courbe $[\eta_{sp}/c]_{c=1g.100\ cm^{-3}}$ en fonction de τ (figure 4).

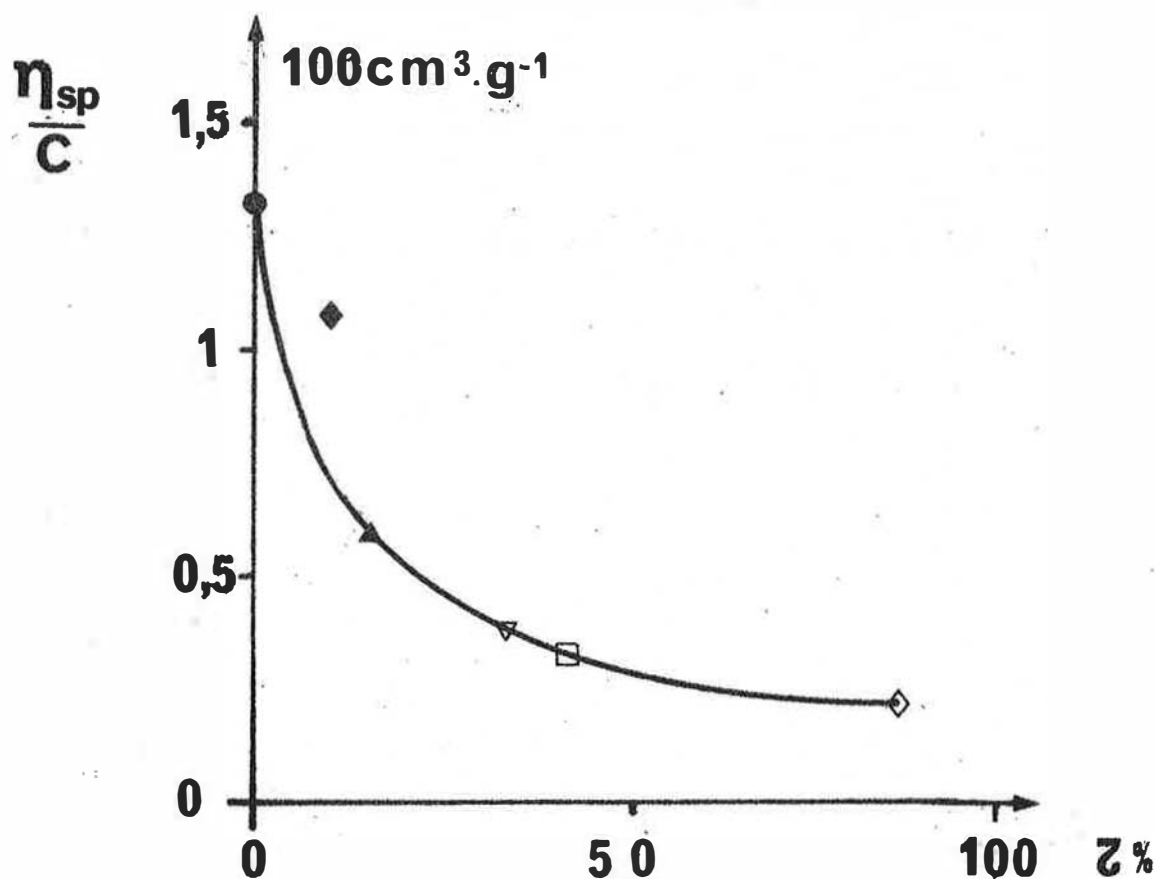
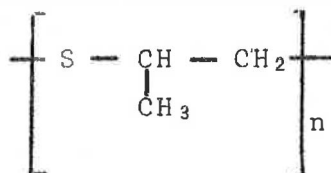


figure 4 : Influence du taux de méthylation sur la viscosité réduite ($C_p = 1g.100cm^{-3}$) des chlorhydrates de poly-Et-Et,ESA, méthylés par CH_3I en solution benzénique.

Si l'on compare ces résultats à ceux de la figure 3 on constate, parallèlement à la décroissance de viscosité réduite lorsque τ augmente (figure 4), une disparition de l'effet polyélectrolytique, la courbe $\eta_{sp}/c=f(c)$ pour le poly Et-Et,ESA méthylé à 85% étant une droite presque horizontale.

Il faut donc admettre, que pour un pourcentage de méthylation de 85%, nous ne sommes plus en présence d'une macromolécule portant des groupes ionisés, et que, par conséquent, il y a eu dégradation de la chaîne macromoléculaire par suite d'une réaction secondaire.

De manière à rechercher l'origine de cette réaction parallèle, nous avons testé l'influence de l'iodure de méthyle sur un polymère "modèle" le polysulfure de propylène qui possède le même squelette polythioéther que le poly Et-Et,ESA sans toutefois porter de sites amine tertiaire quaternisables :



I- 4°) Etude de la réaction de dégradation de la chaîne polythioéther du PSP.

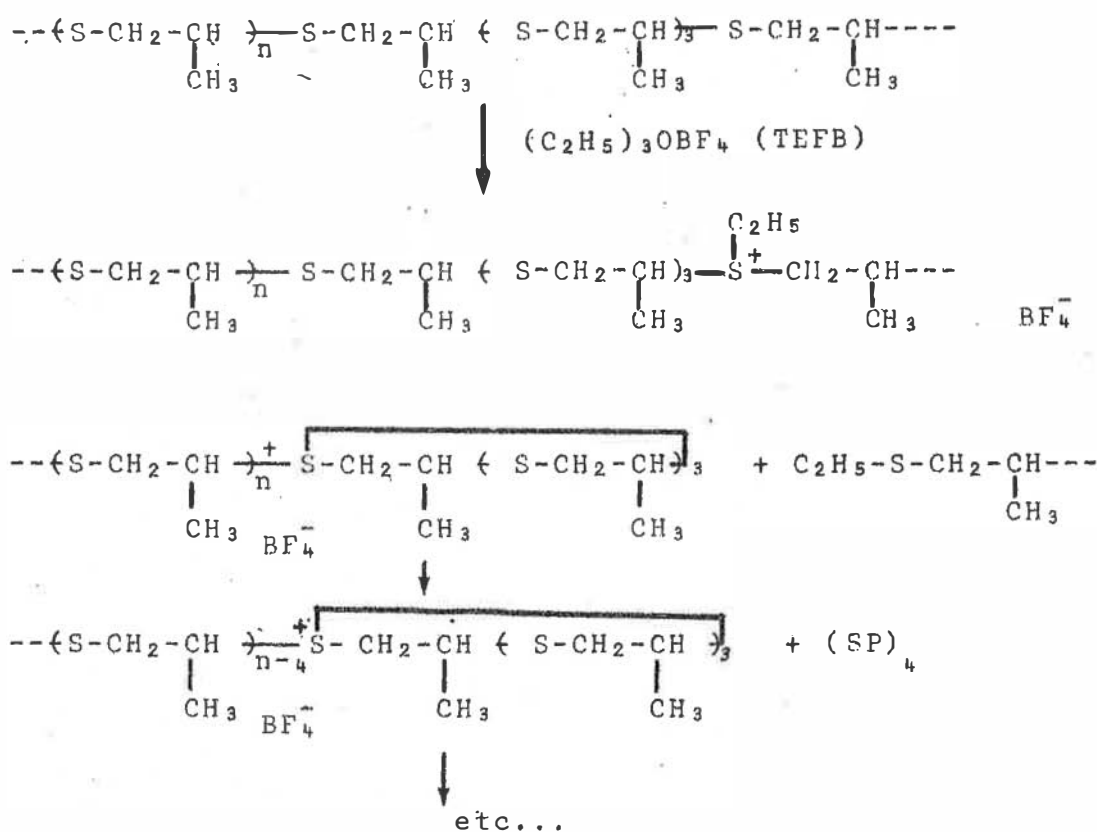
La figure 5 représente la variation de viscosité réduite mesurée à partir d'une solution benzénique de PSP et la variation de viscosité réduite d'une solution benzénique de PSP à même concentration, mais en présence de CH_3I dans le rapport molaire $[\text{CH}_3\text{I}]/[\text{unité monomère}]=0,8$.

Tandis que la viscosité de la solution de PSP sans iodure de méthyle demeure pratiquement constante, la viscosité de la solution contenant l'agent méthylant décroît rapidement en fonction du temps.

Il faut donc admettre qu'une réaction conduisant à une dégradation se produit au niveau de la chaîne polythioéther.

Une étude bibliographique a révélé que la cinétique de polymérisation cationique du PSP par le tétrafluoroborate de triéthylxonium s'explique en tenant compte d'une réaction de dégradation des chaînes formées, par l'intermédiaire des centres actifs sulfonium (40) (41).

A l'aide d'études de perméation sur gel des fragments de la réaction (42) (43), GOETHALS a montré que la dégradation consiste en une attaque nucléophile du carbone en α des espèces sulfonium par un soufre de la chaîne principale pour former des oligomères cycliques selon le schéma :



En résumé, la réaction de dégradation du PSP par le TEFB est amorcée par la formation de groupes sulfonium $\text{S}^+-\text{C}_2\text{H}_5$. Une faible quantité de ces groupes dégrade totalement le polymère. La vitesse de cette réaction est une fonction directe de la concentration en TEFB, donc de la quantité de groupes sulfonium formés.

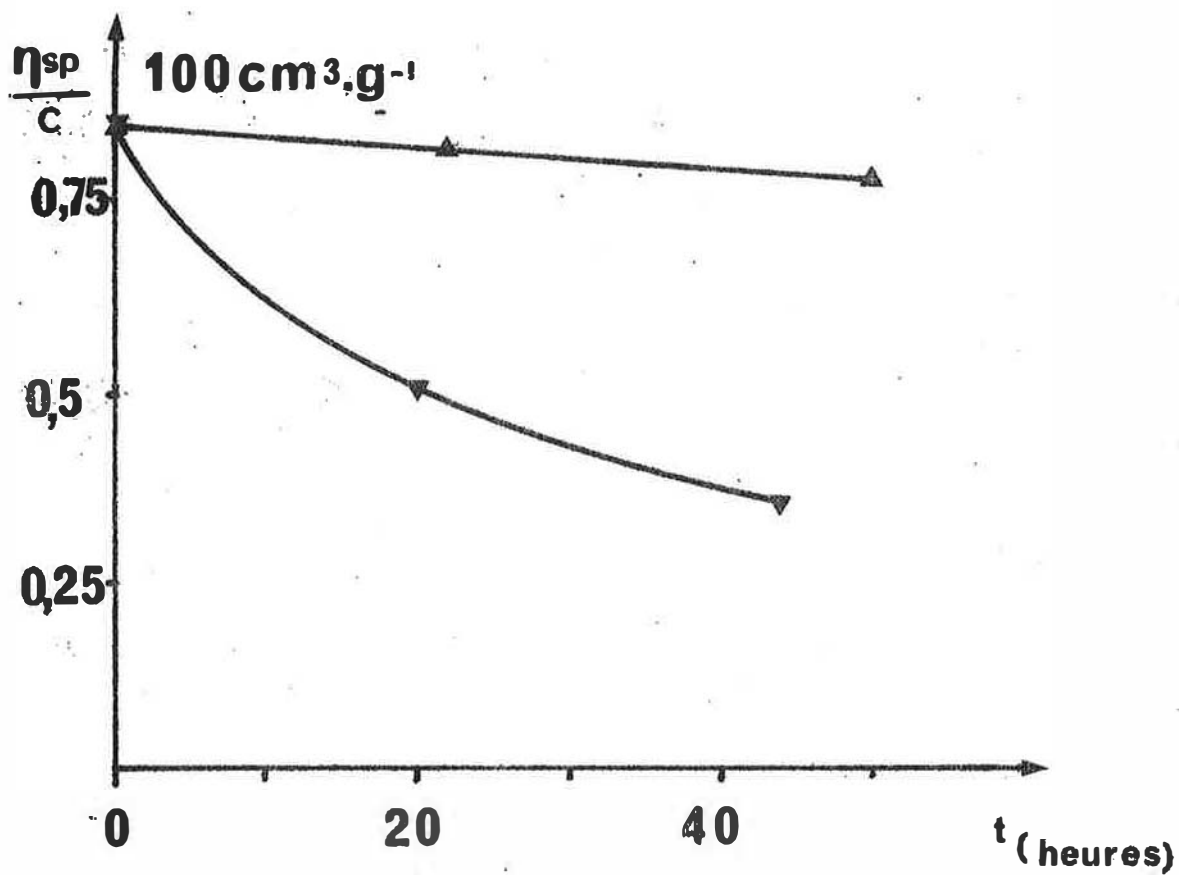


figure 5 : influence de CH_3I sur la viscosité réduite d'une solution de PSP dans le benzène ($C_p = 1\text{g. } 100 \text{ cm}^{-3}$).

▲—▲ sans CH_3I ▼—▼ $[\text{CH}_3\text{I}] / [\text{unité monomère}] = 0,8$.

Pour le poly Et-Et,ESA, nous avons signalé que l'agent alkylant peut créer des ions sulfonium par méthylation des atomes de soufre, bien que cette réaction soit défavorisée par rapport à la réaction de N-méthylation. Il faut noter, que quelques groupes sulfonium peuvent suffire à couper les chaînes et faire chuter la viscosité rapidement. Dans le cas du PSP, l'amorceur qui est un agent alkylant fort (26) est utilisé en quantité catalytique. Dans le cas de la quaternisation du poly Et-Et,ESA, l'iodure de méthyle est employé en proportions quasi-stoechiométriques et, même s'il est moins réactif que le TEFB, on peut supposer qu'il crée au moins quelques groupes sulfonium sur la chaîne polythioéther. Ces sites sont alors susceptibles d'amorcer la dégradation du poly Et-Et,ESA, de la même manière que pour le PSP (sans que nous ayons pu le démontrer).

Afin de pouvoir réaliser l'étude physico-chimique sur des copolymères à taux de quaternisation élevé, nous nous sommes attachés à définir des conditions expérimentales de méthylation permettant de minimiser les effets de la dégradation de la chaîne principale.

I- 5°) Définition de conditions expérimentales de méthylation permettant de minimiser les conséquences de la réaction de dégradation.

A) Influence de la protonation du site amine tertiaire:

Dans un premier temps, nous avons essayé de déterminer dans quelle mesure la protonation du site azoté peut affecter la méthylation.

La forme chlorhydrate de la polyamine Et-Et,ESA de départ étant insoluble dans le benzène, les conditions de méthylation par CH_3I ont été modifiées en utilisant le méthanol comme solvant.

Un échantillon de la polyamine (forme chlorhydrate) a été placé en solution dans le méthanol ($C_p = 1g.100\text{ cm}^{-3}$) en présence de CH_3I dans le rapport molaire $[CH_3I]/[unité\ monomère] = 0,8$. Après 48 h. de réaction, le polymère a été récupéré par évaporation du méthanol. Après dissolution dans l'eau et neutralisation par KOH , on a obtenu un précipité blanc présentant toutes les caractéristiques de la polyamine de départ. Il semble donc qu'il n'y a pas de méthylation notable, lorsque les groupes amine tertiaire sont protonés.

B) Influence de la nature de l'agent méthylant:

Nous avons comparé l'action de l'iodure de méthyle, du bromure de méthyle et du sulfate de diméthyle sur une solution de chlorhydrate de poly Et-Et,ESA, HCl dans le méthanol ($C_p = 1g.100\text{ cm}^{-3}$). Les divers agents méthylants sont ajoutés dans le même rapport molaire $[CH_3X]/[unité\ monomère] = 0,8$.

Les variations de la viscosité réduite des trois solutions obtenues sont représentées sur la figure 6 en fonction du temps.

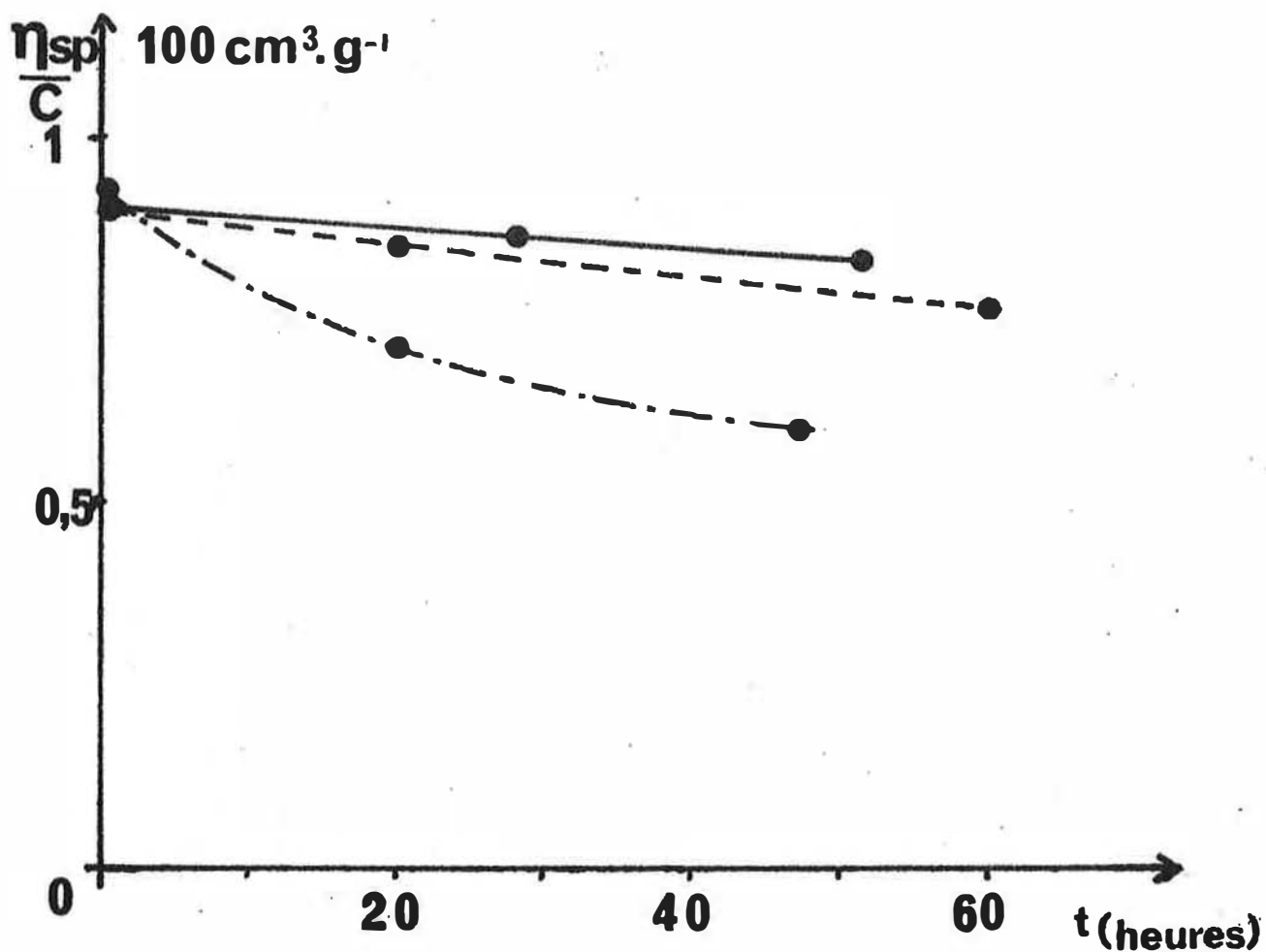


figure 6 : Influence de l'agent méthylant sur la viscosité de solutions de chlorhydrate de poly Et-Et,ESA dans le méthanol

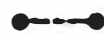
($C_p = 1 \text{ g} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$).



$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$



CH_3Br



CH_3I

Pour un même temps de réaction et, quel que soit l'agent méthylant, on observe une chute de viscosité dont l'importance décroît dans l'ordre $\text{CH}_3\text{I} > \text{CH}_3\text{Br} > (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.

Le sulfate de diméthyle apparaît comme le moins dégradant, lorsqu'on considère la forme chlorhydrate de polyamone. D'autre part, on a vu que ce composé est un bon agent méthylant de la polyamine tertiaire, par conséquent, il y aura intérêt à l'utiliser pour nos méthylations.

Cependant, nous avons vu également que la protonation des groupes amine tertiaire empêche la réaction de méthylation. Nous avons donc opté pour une solution intermédiaire, consistant à déprotoner une partie des sites azotés afin de leur permettre d'être méthylés tout en diminuant la probabilité d'attaque des chaînes principales.

Il faut noter que, lorsque les sites azotés sont sous forme amine tertiaire, la chaîne polythioéther est attaquée au cours de la quaternisation, par contre, lorsque ces groupes sont protonés, on observe une plus faible dégradation (ex: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ - Tableau I, essai n°6). Il faut donc admettre qu'en plus des atomes de soufre, les groupements amine tertiaire interviennent dans le processus de coupure de chaîne. L'attaque nucléophile du carbone en α du sulfonium pouvant se faire par le doublet libre de l'azote, plus basique que ceux du soufre.

C) Influence de la masse moléculaire de la polyamine de départ:

Bien que les données du tableau I ne permettent pas de comparaison, on peut néanmoins, à partir des essais n° 2 et 7 déduire que plus la masse moléculaire moyenne du polymère de départ est élevée, plus la masse du copolymère obtenu sera importante, à taux de quaternisation égal. On aura donc intérêt à partir de polyamine de \overline{M}_n d'autant plus élevée que les taux désirés seront plus importants.

D) Influence de l'élimination des composés de bas poids moléculaire:

On a envisagé d'éliminer par dialyse les composés de bas poids moléculaires pour remonter les masses moléculaires moyennes des copolymères bruts.

La figure 7 représente l'évolution de la viscosité réduite dans l'eau du poly Et-Et,ESA méthylé à 34% sous forme chlorhydrate non dialysé et dialysé en fonction de la dilution.

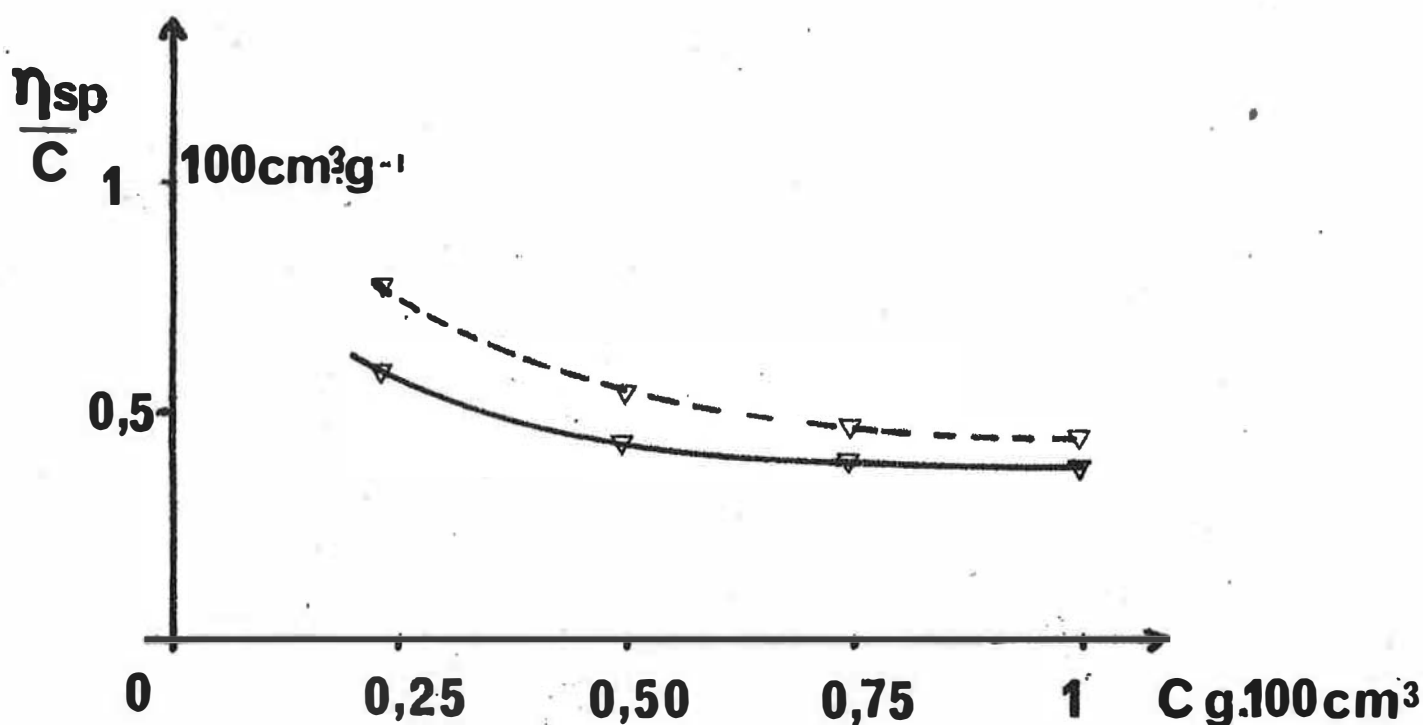


figure 7 : évolution de la viscosité réduite d'une solution aqueuse de chlorhydrate de poly Et-Et,ESA méthylé à 34% non dialysé et dialysé en fonction de la dilution
 ∇ — ∇ polymère non dialysé ∇ - - - ∇ polymère dialysé.

Nous constatons que la dialyse permet effectivement d'augmenter la viscosité du polymère obtenu.

I- 6°) Conclusion.

La méthylation en milieu benzénique du poly Et-Et,ESA par divers agents méthylants (iodure de méthyle-bromure de méthyle et sulfate de diméthyle) fournit une série de composés partiellement méthylés solubles en milieu aqueux ($\tau > 10\%$).

Ces différents copolymères ont été caractérisés par les méthodes classiques (IR. , $^1\text{H RMN}$, dosages potentiométrique et viscosimétrique réalisés à partir des deux formes possibles pour ces composés (acide et basique)).

Seuls les dosages potentiométriques des solutions aqueuses des différents composés mis sous forme basique permettent pour l'instant de déterminer avec précision le taux de quaternisation.

Une analyse de la viscosité réduite des solutions aqueuses des différents copolymères a permis de mettre en évidence une réaction de dégradation de la chaîne polythioéther de ces composés. Pour des pourcentages de quaternisation élevés ($\tau > 50\%$), elle conduit à la formation d'oligomères sans intérêt pour les études projetées.

L'utilisation d'un polymère "modèle" (le PSP) a permis de mettre en évidence l'action dégradante de l'iodure de méthyle sur ce dernier. La dégradation procède probablement selon un mécanisme comparable à celui décrit par GOETHALS pour la dépolymérisation cationique du PSP par le TEFB.

Dans le cas du poly Et-Et,ESA, la réaction de dégradation de la chaîne polythioéther de ce polymère semble exaltée par la présence de groupes amine tertiaire. Ce point comme le précédent nécessiterait des recherches spécifiques pour être précisé.

De cette étude, il ressort qu'un certain nombre de moyens peuvent être utilisés dans le but d'obtenir une série de poly Et-Et-ESA à pourcentage de quaternisation variable, possédant des masses moléculaires suffisantes :

- méthylation par le sulfate de diméthyle dans un mélange méthanol-benzène d'échantillons de masses molaires élevées partiellement déprotonés,

- dialyse des polymères partiellement quaternisés.

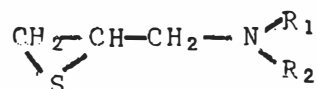
Elles seront appliquées à la synthèse de poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs, partiellement méthylés.

CHAPITRE II

SYNTHÈSE DES POLY [THIO(N-R₁-N-R₂ AMINOMETHYL)-1 ÉTHYLENES] RACÉMIQUES ET OPTIQUEMENT ACTIFS, PARTIELLEMENT MÉTHYLÉS

II- 1°) Introduction.

Les monomères de ce type :

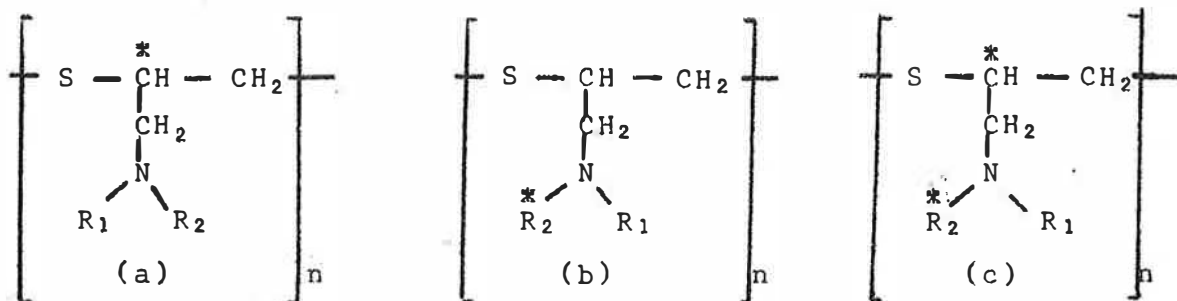


sont des composés ayant un substituant sur le cycle thiiranne. De ce fait, les polymères dérivés peuvent être rendus optiquement actifs :

1) soit par l'intermédiaire du centre chiral placé dans la chaîne principale (R₁ et R₂ achiraux) (a),

2) soit par l'intermédiaire d'un centre chiral introduit dans les chaînes latérales (R₁ ou R₂) (b),

3) ou par les deux à la fois, (c).



Les différents polymères correspondants peuvent être obtenus respectivement par :

1) polymérisation stéréosélective du monomère racémique à l'aide d'amorceurs asymétriques (11), ou polymérisation d'un énantiomère plus ou moins enrichi au niveau du centre chiral du cycle thiiranne à l'aide d'amorceurs usuels (15),

2) polymérisation par des amorceurs usuels du monomère dérivé d'amines secondaires optiquement actives (12),

3) polymérisation stéréosélective du monomère optiquement actif au niveau des substituants R_1 ou R_2 et racémique au niveau du centre chiral du cycle thiirane (11).

Parmi ces différentes possibilités, nous avons retenu :

- d'une part, la polymérisation par ouverture de cycle d'un monomère racémique à l'aide d'un amorceur asymétrique qui choisit préférentiellement l'un des énantiomères pour l'incorporer dans la chaîne polymérique. Nous l'avons appliquée au monomère diéthylé Et-Et,ESA en utilisant le système $ZnEt_2$ -(-)diméthyl-3,3 butanediol-1,2 comme amorceur asymétrique. Ce système a été choisi, car il donne les meilleurs rendements optiques pour le polysulfure de propylène (44).

- d'autre part, la polymérisation du monomère optiquement actif Me-sec But,ESA par le système organométallique $ZnEt_2$ -MeOH a fourni deux polymères de pureté optique différente. L'activité optique est alors introduite par l'intermédiaire du centre chiral des chaînes latérales.

D'après les conclusions du chapitre précédent, la méthylation des fonctions amine tertiaire situées dans les chaînes latérales des poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylènes] conduit simultanément à une réaction de dégradation de la chaîne polythioéther. Nous avons montré que pour limiter cette dégradation et, par conséquent, pour pouvoir synthétiser des échantillons à différents taux de quaternisation, il est indispensable d'opérer sans excès d'agent méthylant, sur une macromolécule de masse moléculaire moyenne la plus élevée possible, plus ou moins protonée.

L'étude du comportement polyélectrolytique en solution aqueuse des polymères partiellement méthylés ne nécessite pas l'emploi de polymères optiquement actifs. Par conséquent, à côté de la méthylation de polymères optiquement actifs (poly [thio(N-N-diéthyl)] et poly [thio(N-méthyl-N-sec Butyl)]),

nous avons synthétisé, plus spécialement pour l'étude du comportement polyélectrolytique, des échantillons de poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène] optiquement inactifs, partiellement méthylés jusqu'à des pourcentages de quaternisation élevés tout en conservant, malgré la réaction de dégradation, des longueurs de chaîne suffisantes pour que le comportement polyélectrolytique et l'activité optique soient indépendants de la masse moléculaire moyenne.

II- 2°) Synthèse et caractérisation des polymères du type poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylène] racémiques et optiquement actifs.

A) Synthèse de poly Et-Et,ESA racémique de poids moléculaire élevé :

Le sodium métallique a été utilisé pour polymériser de nombreux monomères thiiranes (45). Lorsque le monomère est racémique, on obtient un polymère optiquement inactif ayant les centres chiraux R et S de la chaîne principale distribués au hasard.

Deux échantillons de poly Et-Et,ESA ont été synthétisés par polymérisation sur film de sodium du monomère Et-Et,ESA, le monomère a préalablement été purifié sur un premier film de sodium, puis passé sur un second film. Une partie du monomère a alors été distillé et polymérisé sur une 3^{ème} film, pour l'obtention de hautes masses (*), tandis que le reste a polymérisé sur le second film (B)*.

*Ce travail a été réalisé en collaboration avec N.SPASSKY (Maître de Recherche C.N.R.S.-Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de PARIS VI) par M.REIX.

B) Synthèse de poly Et-Et,ESA optiquement actif :

Le poly Et-Et,ESA optiquement actif a été obtenu par polymérisation en masse du monomère Et-Et,ESA à l'aide du système amorceur ZnEt_2 -(-) diméthyl-3,3 butanediol-1,2 (1-1,2) à température ambiante*.

Le polymère a une viscosité intrinsèque dans le benzène à 25°C de $1,15.100 \text{ cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$. Le pouvoir rotatoire déterminé à partir d'une solution benzénique ($C_p = 1\text{g}.100 \text{ cm}^{-3}$), à la raie D du sodium, est de : $[\alpha]_D^{25} = -14,0^\circ$.

La pureté optique de ce polymère est indéterminée car nous n'avons pas réussi à dédoubler le racémique en inverses optiques par les méthodes classiques ni à déterminer jusqu'à présent les caractéristiques chiroptiques de ces derniers à partir de l'étude de la polymérisation stéréosélective selon le procédé décrit par SEPULCHRE (46).

C) Synthèse de poly Me-sec But, ESA optiquement actifs :

La synthèse des monomères optiquement actifs (+) et (-) N-(sec butyl)-N-méthyl-N-(thiiranyl-2) méthyl-amine (Me-sec But,ESA) a été réalisée en plusieurs étapes selon la suite de réactions donnée précédemment (Chapitre I, page (12) à partir des diastéréoisomères de la méthyl-1 propylamine dédoublée par l'acide D (+) tartrique en milieu aqueux (47).

Le monomère (+) Me-sec But,ESA de pureté optique élevée (P.O. $\approx 95\%$) et le monomère (-) Me-sec But,ESA de P.O. plus faible (P.O. $\approx 25\%$) ont été polymérisés en solution toluénique à l'aide du système organométallique modifié $\text{ZnEt}-\text{MeOH}$ (1-1,9) selon une méthode déjà décrite (39).

Le monomère (-) Me-sec But,ESA a été obtenu à partir de la fraction diastéréoisomérique résiduelle soluble dans l'eau lors du dédoublement des deux inverses optiques de l'amine, ce qui explique sa faible pureté optique.

* Ce travail a été réalisé en collaboration avec N.SPASSKY par M.SEPULCHRE.

Les viscosités intrinsèques des deux polymères ainsi que leur pouvoir rotatoire à la raie D du sodium mesurés à 25°C dans le benzène sont donnés dans le tableau II.

Tableau II : Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$ des monomères (+) et (-) Me-sec But,ESA, $[\alpha]_D$ et viscosités intrinsèques des polymères correspondants.

	(+) Me-sec But,ESA		(-) Me-sec But,ESA	
	monomère a)	polymère b)	monomère a)	polymère b)
$[\alpha]_D^{25^\circ\text{C}}$	+ 29°4	+ 26°1 ($C_p = 0,73\text{g.}100\text{cm}^{-3}$)	-7°3	-6°1 ($C_p = 1,63\text{g.}100\text{cm}^{-3}$)
$[\eta]^{25^\circ\text{C}}$ ($100\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)		0,93 ($C_p = 1\text{g.}100\text{cm}^{-3}$)		1,10 ($C_p = 1\text{g.}100\text{cm}^{-3}$)

a) liquide pur

b) à 25°C dans le benzène

Des essais de polymérisation sur sodium n'ont pas donné les résultats escomptés. Cet échec est probablement dû à une purification insuffisante des monomères, en raison des faibles quantités disponibles.

II- 3°) Quaternisation partielle des poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs.

Compte tenu des conclusions du chapitre précédent, la méthylation des poly Et-Et,ESA a été réalisée dans les conditions suivantes :

- déprotonation partielle des groupes amine tertiaire à l'aide d'une solution de méthylate de sodium dans le méthanol.
- utilisation du sulfate de diméthyle en concentration telle que le rapport $[(CH_3)_2SO_4] / [unité\ amine\ tertiaire]$ soit égal à 1, sauf pour un cas, où ce rapport a été pris égal à 1,3.
- utilisation d'un mélange méthanol-benzène (0,4-0,6 V-V) comme solvant.

Dans le cas de la méthylation des poly Me-sec But,ESA, la réactivité du site amine tertiaire plus faible que pour poly Et-Et,ESA a imposé la modification des conditions expérimentales. Nous avons supprimé le benzène pour ne conserver que le méthanol comme solvant. Ceci a permis d'accroître la polarité du système solvant, et donc, de favoriser la réaction de méthylation. D'autre part, on a augmenté le pourcentage de déprotonation.

Pour l'un des essais de méthylation de poly (-) Me-sec But,ESA la déprotonation et l'addition de $(CH_3)_2SO_4$ ont été réalisées en deux fois, afin d'éviter la présence d'un excès relativement important d'agent méthylant au début de la réaction.

Tous les échantillons bruts ont été dialysés dynamiquement contre du méthanol pur, à travers des boyaux de dialyse (Visking. Ref.24012) après acidification par HCl du milieu réactionnel. La dialyse a été poursuivie pendant 48 h. jusqu'à absence d'ions Cl^- et SO_4^{2-} dans le solvant de dialyse.

Après dialyse, les polymères restant en solution à l'intérieur des boyaux ont été isolés par évaporation sous vide du solvant.

Dans ces conditions, on a obtenu des polymères totalement protonés sous forme de poudre blanche, conservés sous atmosphère anhydre.

Pour les analyses et études ultérieures, les polymères isolés par la méthode décrite ci-dessus ont été mis, selon les besoins, en solution aqueuse puis passés sur une colonne échangeuse d'anions chargée d'une résine ammonium quaternaire sous forme OH^- . On a ainsi obtenu des solutions mères de chacun des copolymères préparés, sous forme basique. Pour des raisons d'instabilité, ces solutions ont été conservées au réfrigérateur à 2°C et utilisées dans les cinq jours.

Les conditions expérimentales de méthylation ainsi que les résultats de la caractérisation sont réunis dans le tableau III.

Dans ces conditions, on a obtenu des copolymères partiellement méthylés de composition différente. Pour poly Et-Et,ESA optiquement inactif on dispose de copolymères à 17,22,35,48 et 52% de méthylation. Pour les dérivés optiquement actifs, des taux de méthylation de 17% pour poly Et-Et,ESA, 4 et 7% pour poly (+) Me-sec But,ESA et 6 et 20% pour poly (-) Me-sec But,ESA ont été obtenus.

De manière à faire apparaître le caractère de polyélectrolyte de ces différents polymères, l'évolution de la viscosité réduite des différentes polyamines partiellement méthylées sous forme chlorhydrate en fonction de la dilution a été déterminée.

Tableau III : Conditions expérimentales de méthylation et résultats de la caractérisation des poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs.

polymère	polyamine mole.dm ⁻³	% de déprotonation	$\left\{ \begin{array}{c} \text{Me}_2 \text{ SO}_4 \\ \text{unité amine} \\ \text{tertiaire} \end{array} \right\}$	temps réaction (heures)	τ % d)	η_{sp}/C 100 cm ³ .g ⁻¹ e)	η_{sp}/C 100 cm ³ .g ⁻¹ f)
Poly Et-Et,ESA "B"	1,6	50	1	24	17	} 20	4,10
racémique "B"	1,6	50	1	48	22		2,00
a) "A"	1,6	60	1	24	35	} 80	0,95
"A"	1,6	70	1	24	48		0,60
"A"	1,6	70	1,3	24	52		0,58
Poly Et-Et,ESA*	1,6	50	1	24	17	37	3,20
optiquement actif							
(+)							
Poly Me-sec But,ESA	2,0	80	0,92	24	4	15	1,6
	2,0	80	1	36	7		1,15
(-)							
Poly Me-sec But,ESA	2,0	80	1	30	6	27,30	2,20
	2,0	80(+20) b)	1(1,3) c)	60	20		0,70

a) "A" et "B" ; échantillons de polymère de \bar{M}_n différente (440.000-315.000 et 220.000),

b) déprotonation faite en 2 fois à t=0 et t=20h,

c) addition de sulfate de diméthyle faite en 2 fois à t=0 et t=20h,

d) déterminés par dosage potentiométrique des polymères mis sous forme basique,

e) viscosité réduite d'une solution aqueuse du polymère de départ ($C_p = 0,5g.100cm^{-3}$) forme 100% protonée,

f) viscosité réduite d'une solution aqueuse du polymère partiellement méthylé ($C_p = 0,5g.100cm^{-3}$) forme Cl⁻ après purification.

Les courbes sont représentées sur la figure 8 et montrent que :

- pour poly Et-Et,ESA méthylé à 52%, la viscosité réduite à $C=0,5g.100\text{ cm}^{-3}$ ($0,58\text{ }100\text{ cm}^3.g^{-1}$) est supérieure à celle du composé méthylé à 41% dans le benzène par l'iodure de méthyle ($0,40\text{ }100\text{ cm}^3.g^{-1}$) (chapitre I ; figure 3).

- tous les polymères obtenus font apparaître, d'une part, une viscosité réduite à $C=0,5g.100\text{ cm}^{-3}$ supérieure ou égale à $\approx 0,6\text{ }100\text{ cm}^3.g^{-1}$ et, d'autre part, un effet polyélectrolytique encore notable bien que faible pour les échantillons de poly Et-Et,ESA à fort pourcentage de méthylation.

II- 4°) Conclusion :

La réaction de dégradation mise en évidence lors de la méthylation du poly Et-Et,ESA optiquement inactif se produit sur les Poly Me-sec But,ESA optiquement actifs.

Malgré les difficultés de synthèse que nous avons rencontré, nous avons réussi à préparer une série de polymères du type poly [thio(N-R₁ -N-R₂ aminométhyl)-1 éthylène] racémiques et optiquement actifs, à taux de quaternisation variables, solubles en milieu aqueux, ayant cependant des masses molaires suffisantes pour réaliser les études physico-chimiques projetées.

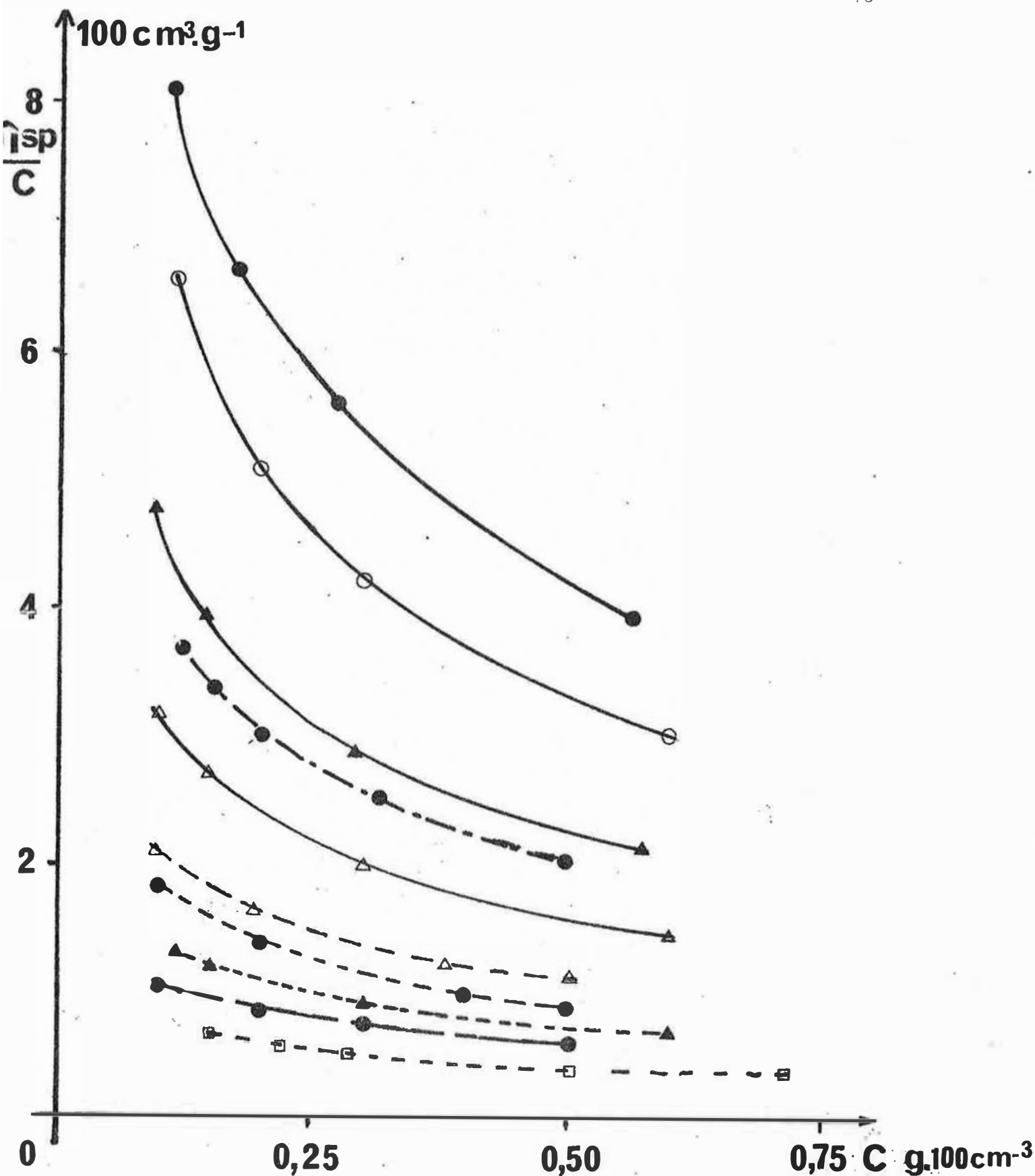


figure 8 : effet polyélectrolytique sur les solutions aqueuses des différents échantillons de chlorhydrates de poly N-R₁-N-R₂, ESA partiellement méthylés.

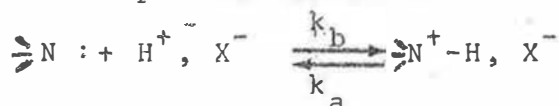
poly Et-Et, ESA optiquement actif ○—○ $\tau=17\%$
 poly Et-Et, ESA racémique ●—● $\tau=17\%$ ●—●—● $\tau=22\%$
 ●—●—● $\tau=35\%$ ●—●—● $\tau=48\%$ ●—●—● $\tau=52\%$
 poly(-) Me-sec But, ESA ▲—▲ $\tau=6\%$ ▲—▲—▲ $\tau=20\%$
 poly(+) Me-sec But, ESA △—△ $\tau=4\%$ △—△—△ $\tau=7\%$ □—□—□ $\tau=41\%$ } CH₃I, en solution benzénique

CHAPITRE III

COMPORTEMENT POLYELECTROLYTIQUE DES POLY [THIO(N-R₁-N-R₂ AMINOMETHYL)-1 ETHYLENES] PARTIELLEMENT METHYLES

III- 1°) Introduction.

Pour une base faible en milieu aqueux, l'équilibre de protonation peut s'écrire :



Selon la définition de Brönsted, la forme N⁺H correspond à un acide, et l'on peut définir le pK_a (-log k_a) caractérisant l'équilibre de dissociation de ce dernier :

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log (1-\alpha)/\alpha \quad (1)$$

où α est le degré de dissociation.

On peut introduire dans l'expression ci-dessus, le degré de protonation des fonctions amine β=(1-α), ce qui donne :

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log \beta/(1-\beta) \quad (2)$$

où pK_a caractérise le couple solvant-base, et est indépendant de β.

Dans le cas des bases très faibles, l'acide conjugué correspondant est fortement dissocié. De ce fait, il est nécessaire de tenir compte de cette auto-dissociation. Le degré de protonation réel (β) est alors inférieur au degré de neutralisation théorique ($\bar{\beta}$). Ce phénomène a été observé et étudié sur une polybase très faible : la polyvinyl-2 pyridine (P2VP) (48) (49).

Dans le cas d'un composé polymérique, porteur de fonctions ionisables, la valeur du pK_a calculé d'après les équations (1) ou (2) varie en fonction du degré d'ionisation, en raison de la variation du champ électrostatique environnant la macromolécule. Ce champ électrostatique défavorise la création de nouvelles charges, de même signe que celles déjà présentes sur la chaîne macromoléculaire, par simple répulsion électrostatique.

Pour un polyacide, la courbe de dosage potentiométrique peut être représentée par la relation suivante (50)(51) :

$$pH = pK_o - \log (1-\alpha)/\alpha + 0,434/RT \cdot \partial G_e / \partial v \quad (3)$$

Pour une polybase, cette relation s'écrit (52)

$$pH = pK_o - \log \beta/(1-\beta) - 0,434/RT \cdot \partial G_e / \partial v \quad (4)$$

α degré d'ionisation du polyacide,

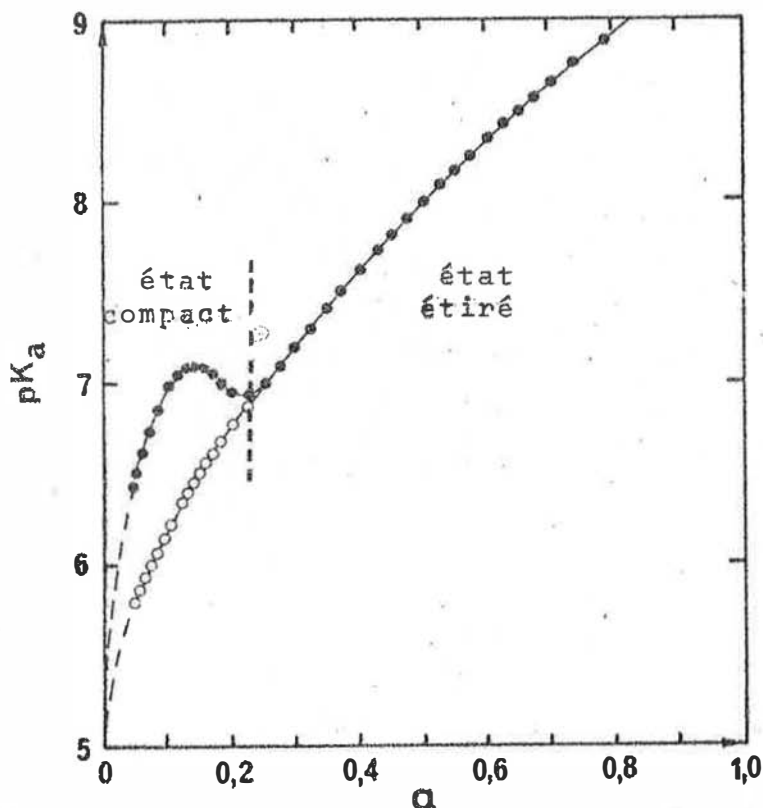
β degré de protonation réel de la polybase,

∂G_e variation d'enthalpie libre électrostatique d'une macromolécule portant γ charges,

pK_o constante de dissociation intrinsèque caractéristique du motif ionisable du polymère et indépendante de la force ionique.

Cette relation n'est valable que dans la mesure où l'excès d'énergie libre est d'origine électrostatique. En effet, dans certains cas, la présence d'interactions hydrophobes entre parties apolaires d'un polyélectrolyte conduit à une transition conformationnelle entre un état compact, existant aux faibles degrés d'ionisation, et un état étiré aux degrés d'ionisation supérieurs (ceci a été particulièrement étudié pour les polyacides). Dans ce cas, un terme ∂G_{ion} est introduit à la place de ∂G_e dans l'équation (3) pour rendre compte de l'ensemble des variations d'énergie libre de tous les facteurs variant avec l'ionisation, et, en particulier, les conformations (53).

Le schéma ci-dessous représente l'allure de la courbe $(pK_a)_{app} = f(\alpha)$ pour un polyacide à comportement normal (○—○) et un polyacide à comportement anormal (●—●).



Quelques études potentiométriques de polybases en milieu aqueux sont signalées dans la littérature :

- polyéthylèneimine (54),
- polyvinylamine (52),
- polyvinyl-2 et polyvinyl-4 pyridine (55) (56) (57),
- polyvinyl-2 et polyvinyl-4 pipéridine (58).

Toutes ces polybases se comportent de la même manière. La réaction de protonation des sites aminés provoque l'apparition de charges positives sur la chaîne macromoléculaire. L'augmentation du champ électrostatique positif environnant la macromolécule, qui résulte de cette ionisation, provoque une variation décroissante du pK_a au cours de la neutralisation des sites basiques.

A force ionique et à concentration en polymère constantes, le pK_a augmente par effet d'écran du sel sur les charges positives portées par la macromolécule. Ce comportement est classique pour un polyion en milieu dissociant.

D'autre part, l'état conformationnel d'une macromolécule ionisée en solution dépend des interactions entre les différents segments de la chaîne, et de l'importance des répulsions électrostatiques dont elle est le siège. L'ionisation des groupes fonctionnels fait apparaître des forces électrorépulsives entre charges de même signe, qui tendent à déplier les chaînes macromoléculaires. Ce comportement conformationnel des polyélectrolytes en solution peut être suivi par viscosimétrie.

Les polyamines du type poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylène] non méthylées ont été étudiées précédemment par potentiométrie en milieu aqueux et hydro-organique (10).

La polyamine sous forme chlorhydrate est soluble dans l'eau. Elle précipite au fur et à mesure de la déprotonation. Le trouble qui en résulte a été suivi par dosage turbidimétrique.

La courbe de neutralisation présente un palier de pH pour $0,1 < \bar{\alpha} < 0,9$ ($\bar{\alpha}$ degré de déprotonation des sites amine chlorhydraté) ($\text{pH}_{1/2 \text{ neutr.}} \approx 6,5$) qui a été attribué par HUGUET à la précipitation progressive de chaînes de polyamine entièrement déprotonées. Dans ce système hétérogène à deux phases, le taux de neutralisation réel des sites restants en solution est donc supérieur au taux de neutralisation stoechiométrique (10).

Dans le cas du poly [thio(N-N-diéthyl aminométhyl)-1 éthylène], les courbes de neutralisation suivent l'équation de LINDERSTRØM-LANG, pendant la précipitation des chaînes de polyamine entièrement déprotonées (10). Le même comportement potentiométrique a été observé antérieurement par SHATKAY et MICHAELI au cours de la neutralisation de solution aqueuse de chlorhydrate de polyméthacrylate de diéthylaminométhyle (DEAM, HCl) (14). Ils ont montré que la courbe de neutralisation répond :

- d'une part, à l'équation d'HENDERSON-HASSELBACH :

$$pH = pK_a - \log(1-\alpha)/\alpha \quad (5)$$

dans l'intervalle de neutralisation où le polymère reste entièrement en solution (avant et après le palier de pH)

- d'autre part, à l'équation de LINDERSTRØM-LANG modifiée pour tenir compte de la polydispersité :

$$pH - pH_{(pp)} = -1/\langle P \rangle \int_{C_m(pt \text{ de } pp.)}^{C_m} \frac{1}{(1-\bar{\alpha}^*)} d \log C_m \quad (6)$$

où $pH_{(pp)}$ représente le pH au seuil de précipitation,

$\langle P \rangle$ le degré moyen de polymérisation,

C_m la concentration par motif restant en solution,

$(1-\bar{\alpha}^*)$ le degré de protonation en solution,

$\bar{\alpha}^*$ le nombre moyen de sites non protonés ou degré de déprotonation du polymère.

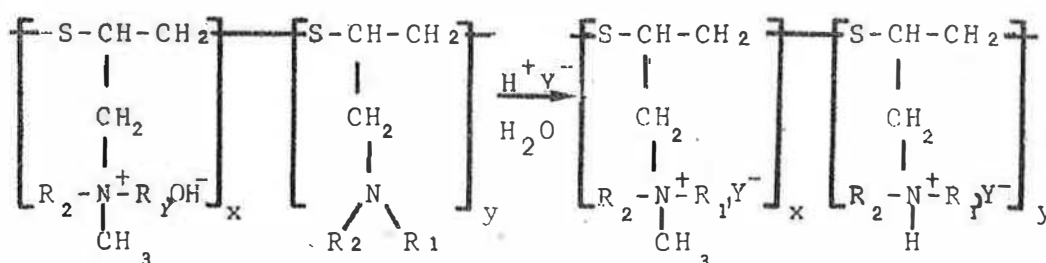
Cette équation n'est valable qu'en présence de sel qui maintient constant les coefficients d'activité.

La polydispersité des chaînes intervient dans le terme $\langle P \rangle$; SHATKAY et MICHAELI ont, en effet, montré expérimentalement que les masses les plus élevées précipitent les premières par addition de KOH ; $\langle P \rangle$ a donc tendance à diminuer.

Dans le cas de polysavons tels que les copolymères formés d'unités monomères P4VP quaternisées par des groupes n-dodécyle et d'unités monomères P4VP quaternisées par des groupes éthyle, l'augmentation du caractère hydrophobe de la macromolécule par introduction de longues chaînes apolaires (n-dodécyle) provoque la formation d'une microphase organique analogue à la micellisation des molécules de savon. Ces polysavons caractérisées par un volume hydrodynamique très faibles sont maintenues en solution par les sites ionisés hydrophiles de la macromolécule répartis à l'interface agrégats eau. Pour ces composés, la présence de sel neutre en solution aqueuse provoque l'agglomération des différents agrégats par diminution des répulsions électrostatiques entre sites ionisés et adhérence des parties hydrophobes ainsi démasquées (22).

Dans le cas des polyamines du type poly [thio(N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylène] l'introduction de manière irréversible de charges positives sur la chaîne macromoléculaire par méthylation partielle des fonctions amine tertiaire a fourni une série de polymères apparemment solubles en milieu aqueux, quel que soit le degré de protonation des fonctions amine non quaternisées.

Compte-tenu du caractère basique fort des groupes ammonium quaternaire, l'équilibre de protonation peut s'écrire dans le cas le plus général de la manière suivante :



Au cours de la réaction de protonation des groupes amine tertiaire, les polyélectrolytes considérés sont, en fait, des terpolymères que l'on peut ramener à des copolymères formés d'une part, de séquences chargées si on assimile un proton à un groupe méthyle et, d'autre part, de séquences non chargées (amine tertiaire).

Suivant le phénomène que l'on désire suivre, il est nécessaire de définir un certain nombre de variables :

- β le degré de protonation réel des groupes amine tertiaire avec $0 \leq \beta \leq 1$

$$\beta = \frac{[\text{NH}^+]}{[\text{NH}^+] + [\text{N}]}$$

- $\bar{\beta}$ le degré de neutralisation des groupes amine tertiaire avec $0 \leq \bar{\beta} \leq 1$

$$\bar{\beta} = \frac{[\text{HCl}]}{[\text{HCl}] + [\text{N}]}$$

- ϵ le degré de neutralisation des groupes hydroxyde d'ammonium quaternaire $0 \leq \epsilon \leq 1$

$$\epsilon = \frac{[HCl]}{[N^+CH_3]}$$

- γ le degré de neutralisation des fonctions basiques faibles et fortes confondues $0 \leq \gamma \leq 1$

$$\gamma = \frac{[HCl]}{[N^+CH_3] + [N-H^+] + [N]}$$

- δ le pourcentage de charges positives introduites par protonation des groupes amine tertiaire et par quaternisation $\tau \leq \delta \leq 100\%$

$$\delta = \underbrace{\tau}_{\% \text{ charges permanentes}} + \underbrace{\beta(100.\tau)}_{\% \text{ charges introduites par protonation}}$$

Une étude détaillée de l'influence de la méthylation sur le comportement polyélectrolytique du polymère racémique poly Et-Et,ESA quaternisé à 17% - 22% - 35% - 48% sera décrite dans un premier temps.

Dans un second temps, nous étudierons les polymères optiquement actifs poly Me-sec Butyl,ESA* quaternisés à 6% et 20% et poly Et-Et,ESA* quaternisé à 17%, dans les mêmes conditions que leurs homologues diéthylés optiquement inactifs.

III- 2°) Etude des différents échantillons de poly Et-Et,ESA racémiques partiellement méthylés par potentiométrie et viscosimétrie.

Les polyamines du type poly Et-Et,ESA, bien qu'étant des bases faibles, restent suffisamment fortes pour que l'on puisse confondre degrés de protonation réel et théorique ($\beta = \bar{\beta}$). La réaction de dissociation de la forme chlorhydrate d'amine ne se fait pas de façon notable, même en milieu très dilué.

En effet, pour une concentration en polymère sous forme chlorhydrate de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$, le pH correspondant dans l'eau est de 4,5. Cela correspond à une concentration en H^+ de $7 \cdot 10^{-5} \text{ M.l}^{-1}$ donc, le rapport groupe protoné sur groupe amine tertiaire est supérieur à 200.

Les courbes potentiométriques et viscosimétriques sont obtenues par neutralisation à l'aide d'une solution titrée d'HCl, des solutions aqueuses des différents polymères mis sous forme basique.

A) Résultats :

a) Courbes potentiométriques dans l'eau à force ionique nulle

Les courbes de neutralisation par HCl N des composés poly Et-Et,ESA en milieu aqueux ($C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) sont représentées figure 9a. A titre de comparaison on a porté la courbe obtenue pour la polyamine non méthylée ($C_p = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$). La D.O. a été suivie au cours du dosage par spectro UV à 400nm.

Pour les polymères partiellement méthylés, on constate que :

- les courbes obtenues présentent deux sauts de potentiel correspondant aux neutralisations successives des fonctions basiques fortes, et des fonctions basiques faibles. L'étude de la protonation progressive de nos polyélectrolytes se fera, par conséquent, entre le premier et le deuxième saut de potentiel.

Les courbes obtenues pour poly Et-Et,ESA 17 et 22 présentent un palier de pH, bien que le système soit apparemment homogène. La solution aqueuse de poly Et-Et,ESA 17 est légèrement turbide comme le montre la D.O. mesurée par spectro UV à 400nm. Cependant, le trouble disparaît progressivement avec la protonation des groupes amine tertiaire, comme dans le cas de la polyamine non méthylée (figure 9b).

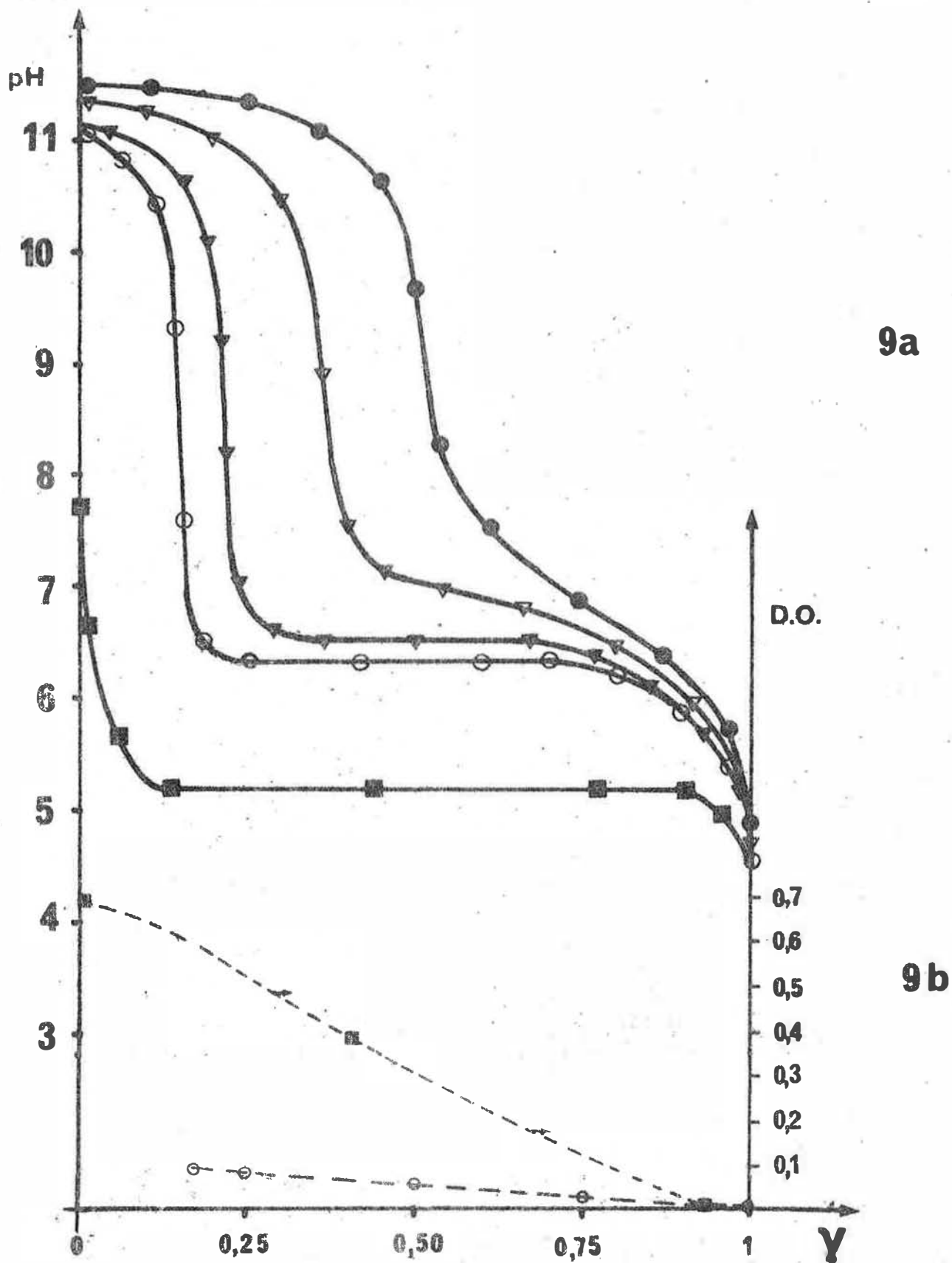


figure 9a : Courbes de neutralisation par HCl N de poly Et-Et, ESA partiellement méthylés dans l'eau. ($C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$)

■ — ■ $\tau = 0\%$ (polyamine tertiaire $C_p = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$)
 ○ — ○ $\tau = 17\%$ ▼ — ▼ $\tau = 22\%$ ▽ — ▽ $\tau = 35\%$ et ● — ● $\tau = 48\%$.

9b : Variations de D.O. mesurée à 400 nm

■ - - - ■ $\tau = 0\%$ ○ - - - ○ $\tau = 17\%$

Aux valeurs élevées de γ , le palier de pH disparaît plus vite pour poly Et-Et,ESA 22 ($\gamma=0,65$) que pour poly Et-Et,ESA 17 ($\gamma=0,70$).

Les courbes obtenues pour poly Et-Et,ESA 35 et 48 ne présentent pas de palier de pH, et se rapprochent ainsi de l'allure que l'on observe généralement pour la neutralisation en milieu aqueux d'un polyélectrolyte (polybase ou polyacide).

Pour exprimer la réactivité des groupes amine tertiaire nous avons choisi d'utiliser le pK_b . Le passage du pK_a au pK_b se fait en appliquant la formule :

$$pK_b = 14 - pK_a \quad (7)$$

Les courbes $(pK_b)_{app} = f(\delta)$ ont été déduites des courbes précédentes par application de la formule :

$$(pK_b)_{app} = 14 - pH + \log \frac{1-\beta}{\beta} \quad (8)$$

et sont représentées figure 10.

Cette formule ne s'applique que pour $0,1 < \beta < 0,9$

Nous constatons sur ces différentes courbes que :

- Les composés poly Et-Et,ESA 17, 22 et 35 font apparaître une décroissance du $(pK_b)_{app}$ en fonction de δ sur une partie du domaine de neutralisation des fonctions amine tertiaire.
Aux valeurs de δ élevées, la pente de ces courbes s'inverse et tend à devenir positive.

- Comparées aux courbes de la polyvinylamine (PVA) et de la polyéthylèneimine (PEI)(54), ces variations sont anormales. Si l'on se réfère aux variations du $(pK_a)_{app}$ des polyacides, la décroissance du $(pK_b)_{app}$ pourrait être considérée comme résultant d'un comportement anormal lié à l'existence d'un état compact, et d'une transition conformationnelle état compact-état étiré (59) (60). Dans ce cas, la décroissance du $(pK_b)_{app}$ ferait suite à une croissance rapide liée à l'augmentation anormalement rapide du potentiel électrostatique à l'intérieur de l'état compact (schéma p.43).

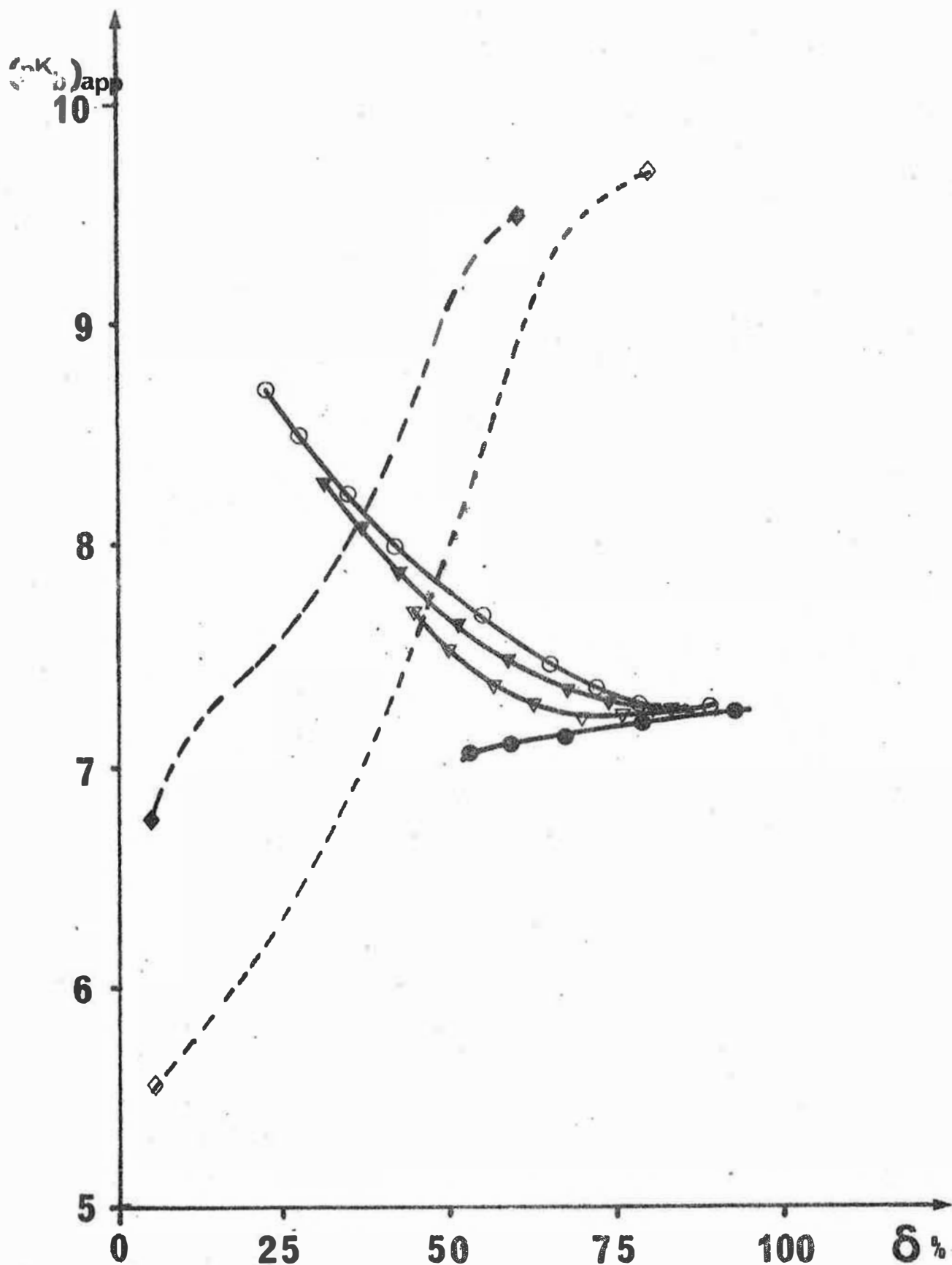


figure 10 : Variations du (pK_b) en fonction du pourcentage de charges des poly Et-Et,ESA partiellement méthylés ($C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} M.l^{-1}$) neutralisés par HCl dans l'eau à 25°C.

\circ - - - $\tau = 17\%$ ∇ - - - $\tau = 22\%$ ∇ - - - $\tau = 35\%$ \bullet - - - $\tau = 48\%$
 \diamond - - - PEI et \diamond - - - PVA (54)

Le fait que les courbes de la figure 9 ne présentent pas de maximum apparaît donc surprenant par rapport à l'hypothèse de l'existence d'un état compact analogue à ceux présentés par les polyacides à groupes hydrophobes.

- Le poly Et-Et,ESA 48 donne une courbe de $(pK_b)_{app}$ légèrement croissante sur tout le domaine de neutralisation des fonctions amine tertiaire. Par comparaison avec les courbes de neutralisation de polybases classiques (PVA et PEI), poly Et-Et,ESA 48 se comporte normalement, contrairement aux trois autres copolymères.

- Aux valeurs de δ élevées, les quatre courbes se rejoignent pour une valeur de $(pK_b)_{app}$ comprise entre 7,2 et 7,3. Les effets des charges constituées par les azotes protonés et par les azotes méthylés sur le champ électrostatique du polymère apparaissent donc équivalents.

De manière à mettre en évidence l'influence de la dilution sur les variations du $(pK_b)_{app}$ en fonction de δ , nous avons fait varier la concentration en polymère et effectué les mêmes mesures que précédemment sur poly Et-Et,ESA 22.

La figure 11 représente l'évolution du $(pK_b)_{app}$ en fonction de δ lors de la neutralisation par HCl de solution aqueuse de poly Et-Et,ESA 22 à diverses concentrations en polymère :

$$C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} ; 10^{-2} \text{ et } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$$

Ces courbes montrent que :

- à δ constant, la dilution provoque une augmentation du $(pK_b)_{app}$, ce qui est tout à fait normal pour un polyélectrolyte. Cependant, pour $\delta=90\%$, le $\Delta(pK_b)_{app}$ est de 0,30 unité pour les deux concentrations extrêmes, alors que pour $\delta=25\%$, cette différence est réduite à 0,10. Le fait qu'aux faibles degrés de protonation, la variation du $(pK_b)_{app}$ avec la dilution soit légèrement plus faible qu'aux valeurs de δ élevées, semble en contradiction avec l'existence d'une forme compacte analogue à celles décrites pour les polyacides à

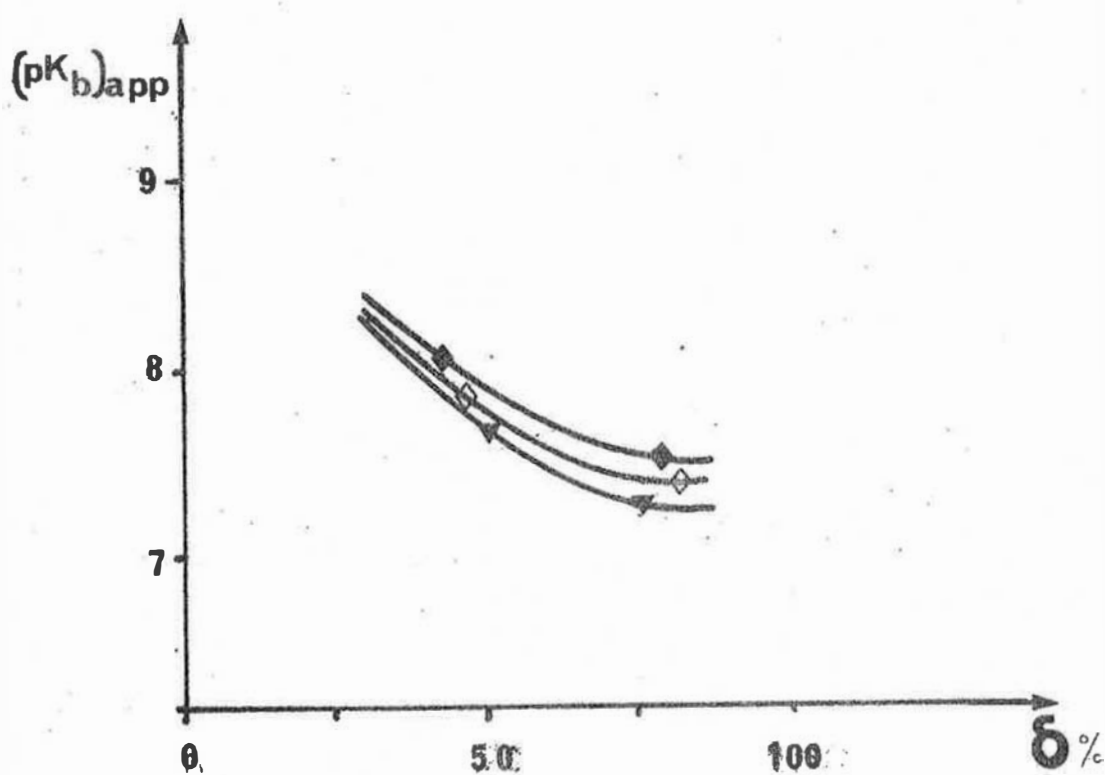


figure 11 : Influence de la dilution par l'eau sur les courbes $(pK_b)_{app}$ du poly Et-Et, ESA 22.

▼—▼ $C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$

◇—◇ $C_p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$

●—● $C_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$

comportement "anormal" par exemple pour PLL, (polycondensat linéaire entre le disulfochlorure-1,3 benzène et la L-lysine) le ΔpK_a provoqué par dilution est sensiblement constant pour toutes les valeurs de $\bar{\alpha}$ (61).

b) Courbes potentiométriques dans l'eau à force ionique variable:

L'addition d'un sel neutre à une solution de polybase dans l'eau provoque une diminution du $(pK_b)_{app}$ due à l'effet d'écran du sel sur les sites ionisés de la macromolécule. Pour les polyacides à comportement "anormal", l'addition de sel se traduit sur la courbe de $(pK_a)_{app} = f(\bar{\alpha})$ par un aplatissement de la bosse et le déplacement du maximum vers des degrés d'ionisation supérieurs (62). Pour des polybases présentant un comportement "anormal" on devrait trouver des variations semblables.

La figure 12 représente les courbes potentiométriques $(pK_b)_{app} = f(\delta)$ obtenues par neutralisation par HCl N de solutions aqueuses de poly Et-Et, ESA τ ($C_p = 5.10^{-3} M.l^{-1}$) en présence de KCl en concentrations variables (5.10^{-3} ; 3.10^{-2} ; 10^{-1} et $3.10^{-1} M.l^{-1}$).

Pour un même échantillon, à δ constant, la présence de sel augmente la force de la base ($(pK_b)_{app}$ diminue), ce qui est normal.

Pour le composé poly Et-Et, ESA 17, la présence de sel à concentration $3.10^{-2} M.l^{-1}$ provoque la précipitation du polymère. Le polymère méthylé à 22% précipite à partir de $10^{-1} M.l^{-1}$ de sel. Le trouble qui résulte de cette précipitation (solution turbide) disparaît progressivement au fur et à mesure que l'on protone les sites amine tertiaire, comme dans le cas de la polyamine non méthylée. Les autres copolymères ne précipitent pas dans la zone de concentration en sel considérée. Le fait que l'augmentation de la concentration en sel ne provoque qu'une translation des courbes $(pK_b)_{app} = f(\delta)$ pour les copolymères méthylés à 17, 22 et 35 % semble en désaccord avec l'hypothèse d'un état compact analogue à ceux décrits pour les polyacides à comportement "anormal".

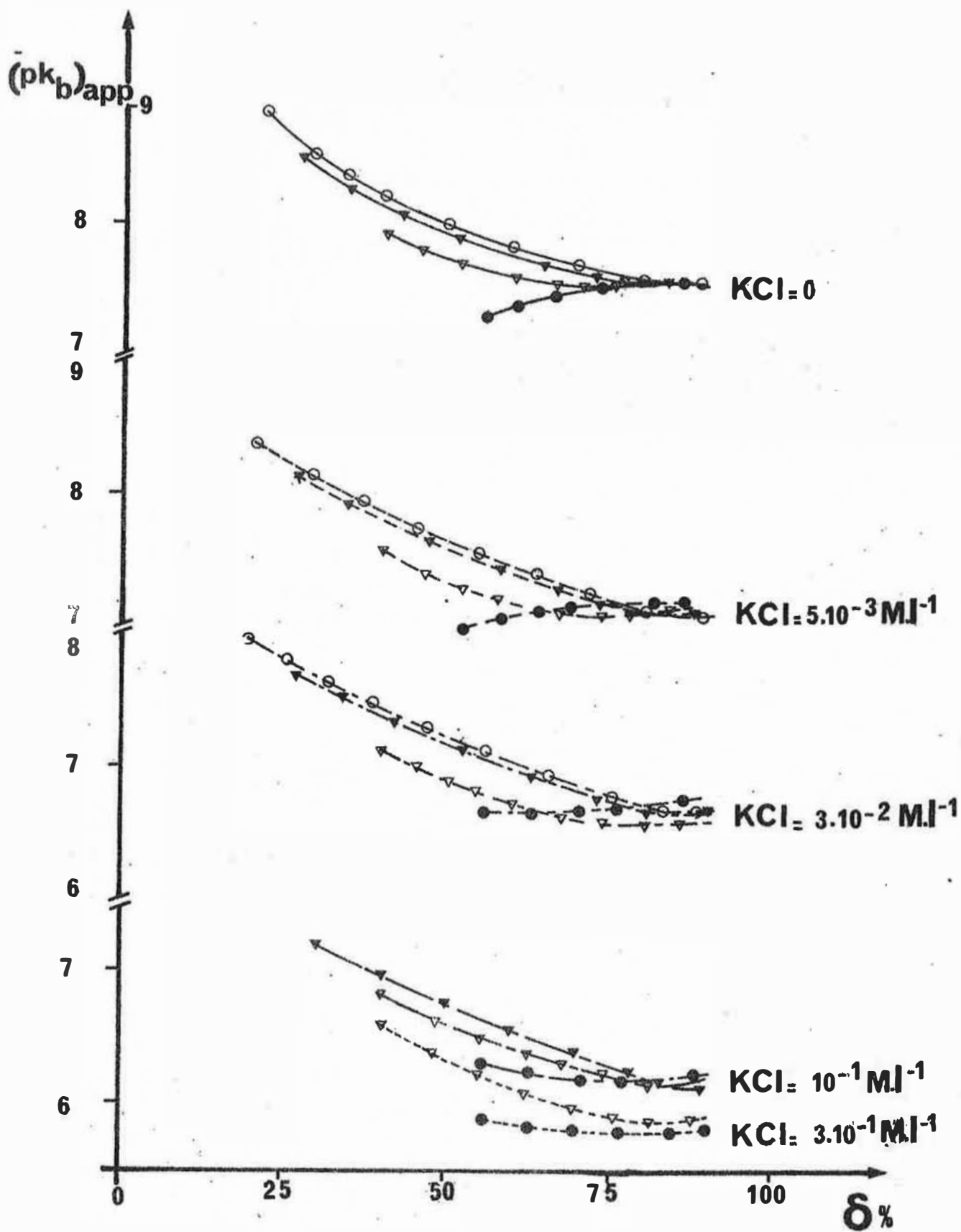


figure 12 : Influence de la force ionique sur les courbes $(pk_b)_{app}$ des poly Et-Et,ESA partiellement méthylés ($C_p = 5.10^{-3} M.l^{-1}$).

○—○ $\tau=17\%$ ▼—▼ $\tau=22\%$ ▽—▽ $\tau=35\%$ et ●—● $\tau=48\%$.

Pour poly Et-Et,ESA 48, la courbe (pK_b)_{app} ressemble à celle d'un polyélectrolyte à comportement normal dans l'eau. Sa courbure s'inverse lorsque la concentration en sel augmente.

c) Courbes viscosimétriques dans l'eau à force ionique nulle :

d) à concentration en polymère constante :

Nous avons mesuré la viscosité réduite des solutions aqueuses de poly Et-Et,ESA 17, dans les mêmes conditions que les titrages potentiométriques. Les résultats sont portés figure 13.

Sur cette figure, les domaines de neutralisation correspondants à chacune des deux fonctions basiques présentes sont distingués (ϵ et β) :

- Domaine de neutralisation des fonctions basiques fortes (ϵ)

A $\epsilon \leq 0,8$, les viscosités réduites des solutions aqueuses de poly Et-Et,ESA 17,22 et 35 sont voisines. Les faibles valeurs observées ($\eta_{sp}/c < 0,2 \text{ 100cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) pour $0 \leq \epsilon \leq 0,8$ montrent que les trois macromolécules ont des volumes hydrodynamiques très petits. Rappelons que dans le domaine ϵ , le degré d'ionisation des macromolécules est constant et égal au taux de quaternisation.

L'échantillon poly Et-Et,ESA 48 bien que plus dégradé présente à protonation nulle, une viscosité réduite plus importante que celle des trois autres composés ($\eta_{sp}/c = 0,37 \text{ 100cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

- Domaine de neutralisation des fonctions basiques faibles (β)

L'augmentation du degré d'ionisation par protonation provoque une augmentation de la viscosité réduite jusqu'à un maximum qui apparaît à $\beta = 0,90$; $0,75$; $0,70$ respectivement pour poly Et-Et,ESA 17, 22 et 35. Avant d'atteindre la valeur maximale, l'accroissement de la viscosité réduite en fonction de β apparaît (d'une manière assez inhabituelle pour un polyélectrolyte) linéaire pour poly Et-Et,ESA 17 et presque linéaire pour poly Et-Et,ESA 22.

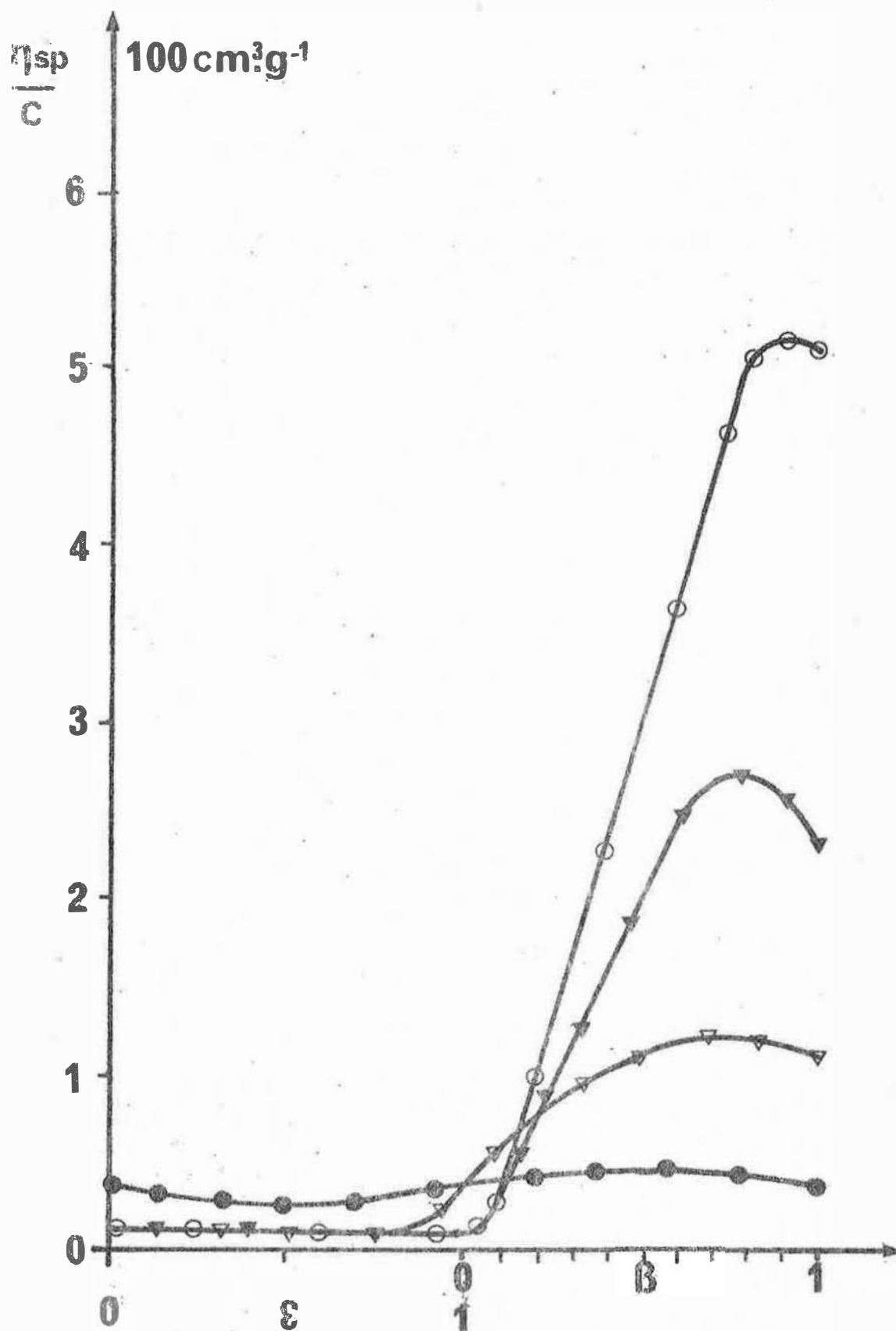


figure 13 : Variations de viscosité réduite en fonction de ϵ et β de poly Et-Et, ESA partiellement méthylés ($C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$, dans l'eau).

○ — ○ $\tau = 17\%$ ▼ — ▼ $\tau = 22\%$ ▽ — ▽ $\tau = 35\%$ ● — ● $\tau = 48\%$

Les courbes des différents copolymères se chevauchent dans la zone $0,8 \leq \epsilon \leq 1 - 0 \leq \beta \leq 0,2$.

Il aurait été intéressant de disposer d'échantillons de polymères de masses moléculaires voisines pour pouvoir comparer directement l'effet de la quaternisation. Dans le but de minimiser les effets liés uniquement aux masses moléculaires, et pour comparer les viscosités à $\epsilon=0$, on a essayé de normaliser les courbes expérimentales en prenant comme référence, la viscosité réduite des différents copolymères totalement ionisés ($\beta=1$). Ceci sous-entend que $[\eta_{sp}/c]_{\beta=1}$ ne dépend que des masses molaires, et pas de la proportion de groupes méthylés.

Les viscosités réduites des différents copolymères à $\epsilon=0$ ont été corrigées en multipliant par le facteur correctif $100/[\eta_{sp}/c]_{\beta=1}$.

Les valeurs obtenues sont représentées en fonction de τ sur la figure 14. En première approximation, les faibles valeurs trouvées pour poly Et-Et, ESA 17,22 et 35 (3,0-7,0 et 14) et le passage à une valeur supérieure (≈ 88) pour poly Et-Et, ESA 48 semble montrer l'existence d'une forme compacte à $\epsilon=0$ pour les macromolécules porteuses de 17, 22 et 35% de charges positives permanentes, tandis que les macromolécules à 48% de groupes ammonium quaternaire paraissent beaucoup plus étirées.

β) à concentrations en polymère variables :

La figure 15 représente les variations de la viscosité réduite de solutions aqueuses de poly Et-Et, ESA 22 à deux concentrations en polymère ($C_p = 5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$ et $C_p = 1.5.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) (neutralisation par HCl N).

La première partie de la courbe (domaine ϵ) n'est pas influencée par la dilution. Par contre, elle provoque une extension des chaînes macromoléculaires plus importante dans le domaine β , conformément à ce qu'on peut attendre d'un polyélectrolyte dans l'eau pure.

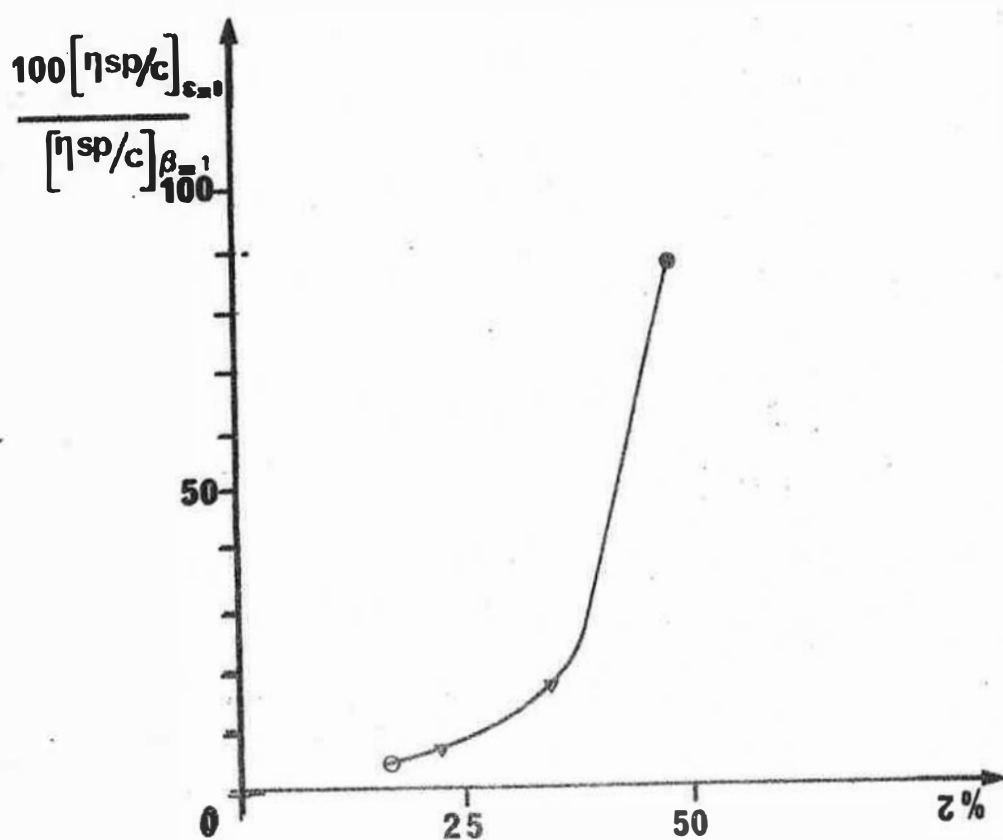


figure 14 : Variations de viscosités réduites corrigées à $\epsilon=0$ de poly Et-Et,ESA partiellement méthylés en fonction du taux de méthylation.

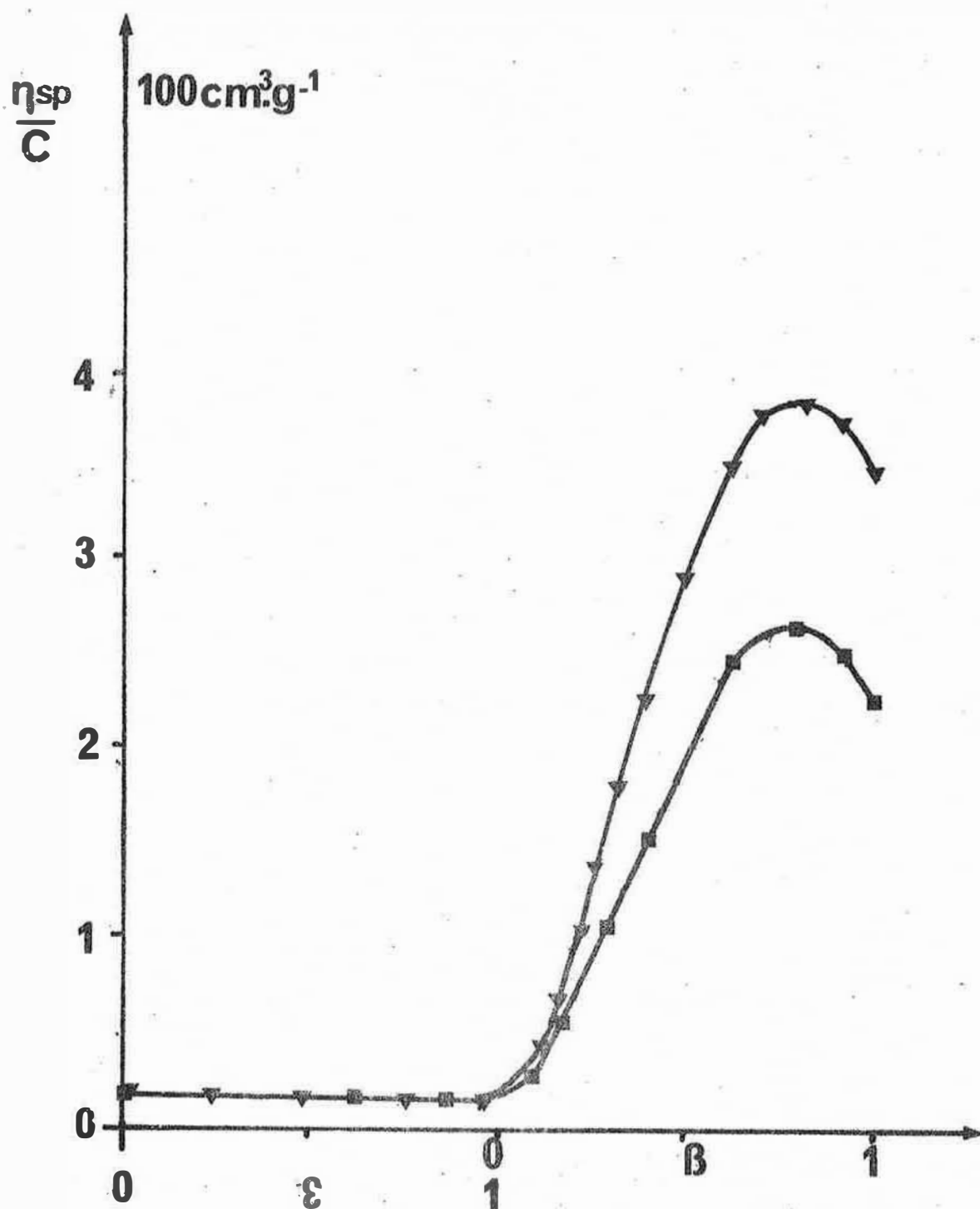


figure 15 : Influence de la concentration en polymère sur les variations de viscosité réduite des solutions aqueuses de poly Et-Et, ESA 22 neutralisées par HCl N.

\triangle $C_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$

 \blacksquare $C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$

d) Courbes viscosimétriques dans l'eau à force ionique variable :

Nous n'avons considéré que le cas du titrage viscosimétrique de poly Et-Et,ESA 22, en solution aqueuse

($C = 5.10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$) à différentes concentrations en sel neutre $\text{KCl} = 5.10^{-3}, 10^{-2} \text{ et } 3.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$ en fonction de ϵ et β (figure 16).

Plusieurs remarques s'imposent :

- La présence de sel n'influence pas la première partie de la courbe (domaine ϵ).

- Pour une même valeur de β , à force ionique croissante les valeurs de la viscosité réduite diminuent.

- La valeur maximale observée aux degrés de protonation élevés apparaît à des valeurs de δ d'autant plus faibles que la force ionique augmente.

B). Discussion des résultats, élaboration d'un modèle:

A taux de protonation nul, nos polyélectrolytes sont des copolymères formés par deux types d'unité monomère :

- des unités contenant un groupe ammonium quaternaire,
- des unités contenant un groupe amine tertiaire.

Des expériences décrites précédemment, il ressort un certain nombre de résultats inhabituels par rapport au comportement de polyélectrolytes classiques. Dans l'eau, à force ionique nulle, il y a :

- la présence d'un palier de pH pour poly Et-Et,ESA 17 et 22, analogue à celui observé dans le cas de la polyamine non méthylée insoluble.

- la décroissance du $(pK_b)_{app}$ de poly Et-Et,ESA 17, 22 et 35 sur une grande partie du domaine de neutralisation des fonctions amine tertiaire.

- la valeur très faible des viscosités réduites de poly Et-Et,ESA 17, 22 et 35 dans le domaine ϵ , où une proportion relativement importante de charges permanentes existent et devraient se manifester par une extension des chaînes.

Dans l'eau à force ionique variable, il y a :

- la translation sans déformation des courbes potentiométriques $(pK_b)_{app} = f(\delta)$ lorsque la concentration en KCl varie, pour poly Et-Et,ESA 17, 22 et 35.

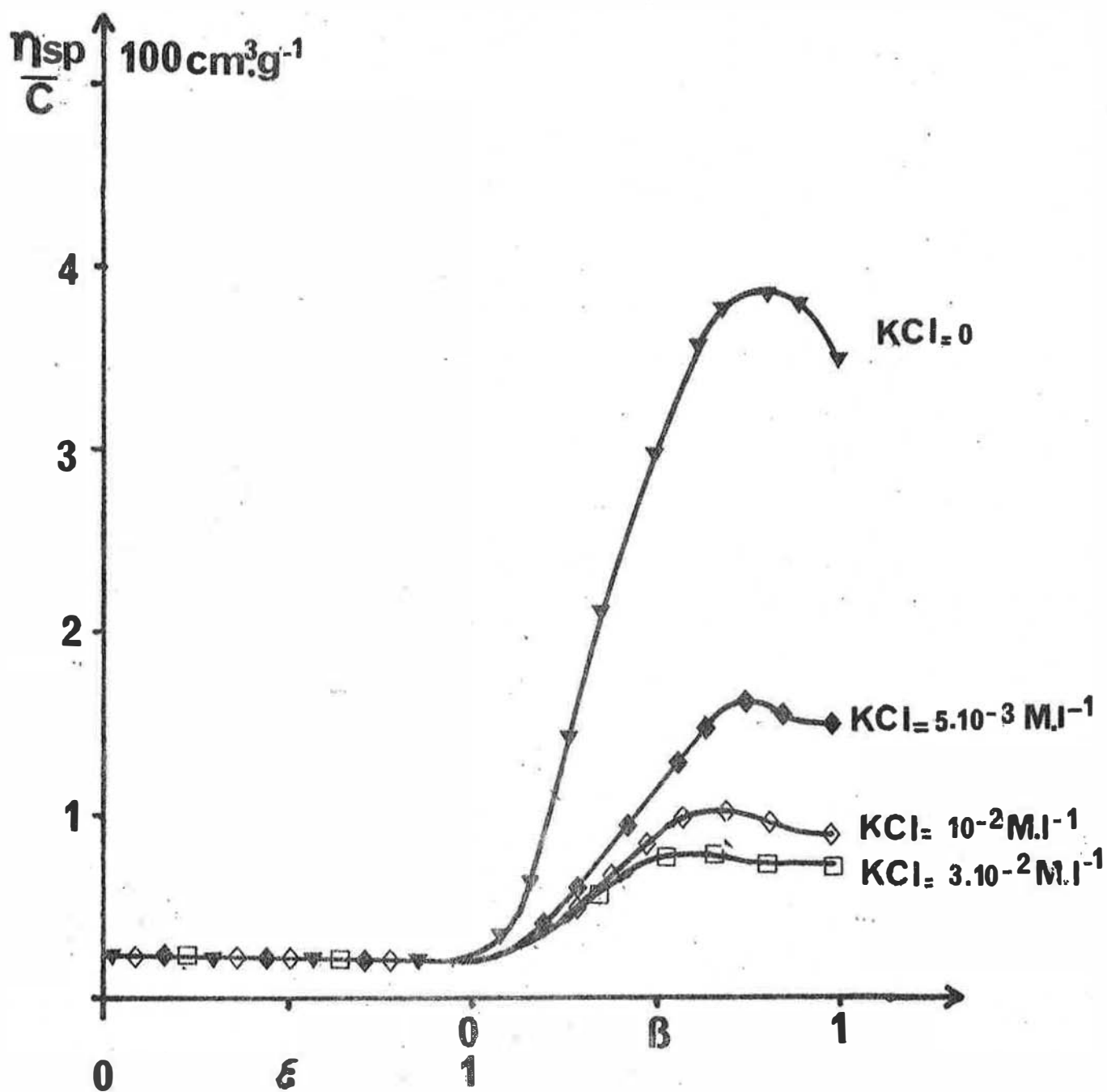


figure 16 : Influence de la force ionique sur les variations de viscosité réduite des solutions aqueuses de poly Et-Et, ESA 22 neutralisés par HCl N. ($C_p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M.l}^{-1}$).

- l'effet de la force ionique qui n'influence pas la valeur de la viscosité réduite des solutions aqueuses de poly Et-Et,ESA 17,22 et 35 à taux de protonation nul, c'est à dire en présence des seules charges permanentes.

- la variation quasi-linéaire de la viscosité réduite dans un large domaine de β pour poly Et-Et,ESA 17 et 22.

Cependant, le fait le plus surprenant est certainement la différence qui existe entre les charges permanentes, et les charges provenant de la protonation en ce qui concerne l'aptitude à solubiliser les macromolécules de poly Et-Et,ESA. En effet, pour solubiliser un échantillon de poly Et-Et,ESA non méthylé, il faut atteindre des taux de protonation apparemment supérieurs à 0,9, tandis que quelques pourcents de groupes ammonium quaternaire suffisent.

Il faut donc admettre que nous sommes en présence d'un système polyélectrolytique très particulier et original.

Pour interpréter l'existence du palier de pH malgré l'homogénéité apparente du milieu et la différence apparente d'aptitude à solubiliser les macromolécules entre les charges $-N^+-CH_3$ et $-N^+-H$, il est nécessaire de faire intervenir un changement de phase qui affecte les sites amine tertiaire.

A taux de protonation nul, il est probable que pour poly Et-Et,ESA 17 et 22, comme pour poly Et-Et,ESA non méthylé, les parties apolaires de la chaîne s'agglomèrent par interactions hydrophobes. Dans le cas des polymères méthylés, les charges permanentes empêchent la coagulation des globules de polymère (microphase organique) d'où l'eau est totalement exclue. Ces globules sont maintenus séparés en solution par les sites chargés compatibles avec le solvant répartis à l'interface. On se trouve en présence d'une situation voisine de celle de micelles de savon. Dans ces conditions, les paliers de pH observés pour poly Et-Et,ESA 17 et 22 peuvent être rapprochés de celui observé pour la polyamine non méthylée, et attribués à un changement de phase du type microphase

organique \longleftrightarrow phase aqueuse. Pour poly Et-Et, ESA non méthylé, les groupes amine tertiaire sont soustraits de la phase aqueuse par précipitation. Pour les poly Et-Et, ESA 17 et 22, les groupes amine tertiaire sont soustraits de la phase aqueuse par inclusion au sein des globules. Ces derniers ne sont probablement pas des agglomérats de macromolécules compte-tenu de la relative indépendance de la viscosité à β nul par rapport à la concentration en sel et en polymère. Dans le cas de micelles de polysavons, on observe une augmentation de viscosité avec la concentration en sel (22).

Pour expliquer le palier de pH des poly Et-Et, ESA 17 et 22, on peut dire qu'à partir d'un certain degré de protonation correspondant aux sites amine tertiaire accessibles situés à la surface du globule (début du palier de pH), le changement de phase se produit par éclatement progressif de ce dernier. De ce fait, les sites amine tertiaire démasqués se protonent sur la macromolécule en solution, jusqu'à ce que le travail d'introduction d'un nouveau proton sur la chaîne soit supérieure au travail nécessaire à l'introduction dans un globule du proton qui provoquera son éclatement. Dans ces conditions, les groupes amine tertiaire situés au sein des globules doivent avoir une réactivité beaucoup plus faible par rapport à ceux situés dans l'eau après le changement de phase pour que les macromolécules solubilisées se protonent jusqu'à des valeurs de δ élevées avant qu'un nouveau globule éclate. On se trouve ainsi dans une situation analogue à celle créée par la précipitation lorsqu'il n'y a pas de charges permanentes (poly Et-Et, ESA $\tau=0$).

En résumé, l'existence du palier de pH suppose la présence de deux populations de chaînes macromoléculaires, en équilibre tout au long du palier :

- population de macromolécules "A" dans un état globulaire, dont le degré d'ionisation est défini par la valeur de δ_c (valeur de δ au début du palier de pH) pour chaque copolymère ($\delta_c=24\%$ pour $\tau=17\%$ et $\delta_c=32\%$ pour $\tau=22\%$),

- population de macromolécules "B" dans une conformation étirée, dont le pourcentage d'ionisation est défini par la valeur de δ_m (valeur de δ à la fin du palier de pH) pour chaque copolymère ($\delta_m=70\%$ pour $\tau=17\%$ et $\delta_m=65\%$ pour $\tau=22\%$).

Le pH de la solution est alors contrôlée par la concentration en motifs protonés en solution (population B) conformément à l'équation de LINDERSTRØM-LANG (63)(64).

Pour démontrer l'existence de ces deux populations, nous avons réalisé deux expériences à l'aide de la polyamine non méthylée poly Et-Et,ESA pour laquelle la microphase organique des polymères méthylés se matérialise par un précipité.

1) Deux échantillons de poly Et-Et,ESA sous forme polyamine ont été mis en contact avec des solutions aqueuses contenant de l'acide chlorhydrique dans les rapports molaires $[HCl] / [-N<] = 0,5$ et $0,6$. Après 10 jours d'agitation, la phase solide restante a été séparée de la phase aqueuse par filtration. On a trouvé que le polymère en solution est protoné à 91% dans le premier cas et 92% dans le deuxième cas, c'est-à-dire à un degré de protonation indépendant des conditions initiales. Cette valeur correspond à la valeur de δ à la fin du palier de pH observé pour la polyamine non méthylée (figure 9). Le précipité de polyamine n'est pas protoné.

2) La même expérience que précédemment a été réalisée dans un mélange eau-méthanol à 80% de méthanol. En effet, l'addition d'un solvant organique miscible à l'eau permet de diminuer et même d'annuler les interactions hydrophobes entre groupes apolaires, et par conséquent, de déstabiliser les formes compactes qui en résultent (8)(61). Nous nous sommes placés à un rapport molaire $[HCl] / [-N<] = 0,5$. Au bout de 4 jours, le polymère est totalement passé en solution. La solution homogène contient la totalité du polymère de départ protoné à 50%.

Il faut noter que la solution, bien que homogène, présentait un léger trouble attribuable au méthanol mauvais solvant des chaînes polythioéther.

En résumé, les résultats obtenus correspondent parfaitement à l'existence d'un mécanisme de protonation à deux phases en milieu aqueux.

Pour les composés poly Et-Et,ESA 35 et 48, la densité de charge, relativement importante à taux de protonation nul, rend impossible la formation de globules de polymère. La macromolécule est alors solvatée et la microphase organique n'existe pas. Il n'y a pas de palier de pH.

Cependant, aux vues des courbes potentiométriques $(pK_b)_{app} = f(\delta)$ (figure 10) il apparaît une différence entre poly Et-Et,ESA 35 et 48. En effet, ce dernier offre un comportement analogue à celui de polybases classiques, contrairement à poly Et-Et,ESA 35, où le $(pK_b)_{app}$ est décroissant sur une partie du domaine de neutralisation des groupes amine tertiaire. Pour poly Et-Et,ESA 35, il est possible d'envisager, à taux de protonation nul, une macromolécule dans un état compact (stabilisée par interactions hydrophobes entre groupes apolaires) mais n'ayant pas la possibilité de former une microphase organique du fait de la densité de charge relativement élevée.

Le copolymère poly Et-Et,ESA 48 se comporte "normalement". La réaction de protonation se fait progressivement sur l'ensemble des macromolécules. Il n'y a pas deux populations, mais une seule dont le pourcentage d'ionisation (δ) passe de 48% (τ) à 100% pour $\beta=1$.

Pour poly Et-Et,ESA 17 et 22, on retrouve, au-delà du palier de pH, c'est-à-dire lorsque la population "A" a disparu et que toutes les chaînes sont ionisées à δ_m , un comportement "normal" et les courbes $(pK_b)_{app} = f(\delta)$ sont confondues à celles de poly Et-Et,ESA 35 et 48 (figure 10).

Le modèle à deux populations en équilibre de phase, est également en accord avec les courbes de variation de la

viscosité réduite en fonction de ϵ et β pour les quatre copolymères à 17, 22 35 et 48% de charges permanentes (figure 13).

Pour poly Et-Et,ESA 17 et 22, dans la région $0 \leq \epsilon \leq 1$ (domaine de neutralisation des fonctions basiques fortes) on est en présence de globules dont les charges permanentes extérieures se neutralisent sans variation du degré d'ionisation , la viscosité est constante. Dans la région $0 \leq \beta \leq 1$ (domaine de neutralisation des fonctions basiques faibles) on a d'abord protonation avec une faible variation de viscosité (ionisation en surface du globule sans éclatement) jusqu'à $\beta \approx 0,1$. Au-delà de cette valeur, on observe une variation linéaire de la viscosité réduite en fonction de la protonation. Dans cette zone, on mesure en fait, l'augmentation de viscosité due à la concentration croissante des macromolécules de la population " B " constituée par des chaînes à un même degré d'ionisation et, par conséquent, dans un même état d'étirement. Cette variation linéaire se poursuit jusqu'à la disparition de la population globulaire " A " en accord avec le palier de pH. Quand la population " A " a disparu, on observe une diminution de viscosité réduite attribuée généralement à la condensation des contre-ions.

Pour poly Et-Et,ESA 35, dans la région $0 \leq \epsilon \leq 0,1$, la macromolécule est dans un état compact non globulaire. Dans ce domaine, le degré d'ionisation reste égal au taux de quaternisation et les sites amine tertiaire sont accessibles. A partir de $\epsilon = 0,8$, la viscosité réduite commence à augmenter, alors que, théoriquement le degré d'ionisation des macromolécules ne varie pas. Nous avons attribué cette augmentation à la polydispersité et à l'hétérogénéité des taux de quaternisation, si on considère les chaînes une par une. Dans le domaine de neutralisation des sites amine tertiaire, l'ionisation par protonation provoque une augmentation non linéaire de la viscosité en fonction de β . Il n'y a donc pas deux populations de chaînes macromoléculaires. Par conséquent, l'existence du modèle à deux phases est limitée aux polymères peu méthylés pour lesquels la

faible densité de charges permet la formation de microphases. L'allure de la courbe se rapproche de celle observée dans le cas de la neutralisation d'un polyélectrolyte normal. Le maximum de viscosité se situe à une valeur du degré $\beta = 0,8$ plus faible que pour poly Et-Et,ESA 17 et 22.

Pour poly Et-Et,ESA 48, les chaînes (de masses molaires plus petites) sont déjà partiellement étirées à protonation nulle, et on observe au cours de la protonation une courbe avec un maximum de viscosité réduite que l'on considère comme résultant d'un comportement " normal ".

D'après les expériences de la page 65, montrant l'action normalisante du méthanol sur le comportement polyélectrolytique de poly Et-Et,ESA non méthylé, la présence de ce solvant devrait influencer fortement les variations de pH et de viscosité des copolymères méthylés au cours de la protonation de leurs fonctions amine tertiaire.

La figure 17 représente les courbes potentiométriques $pH = f(\delta)$ obtenues par neutralisation de solutions de poly Et-Et,ESA 17, 22, 35 et 48 ($C_p = 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) dans des mélanges eau-méthanol à 0, 40 et 80% de méthanol.

Les modifications observées dans l'allure des courbes ne doivent être considérées que de manière qualitative. En effet, lorsque le pourcentage de méthanol est élevé, les mesures ne reflètent pas les variations de pH mais seulement des variations de potentiel.

Pour 40% de méthanol, le comportement de chacun des quatre copolymères reste voisin de celui observé dans l'eau pure. Pour poly Et-Et,ESA 17 et 22, le palier de pH disparaît en présence de 80% de méthanol. Pour poly Et-Et,ESA 17, 22 et 35, aux faibles valeurs de δ , le pH augmente avec la concentration en solvant organique. Les groupes amine tertiaire deviennent accessibles par déstabilisation du globule de polymère (17 et 22%) ou de l'état compact (35%). Pour poly Et-Et,ESA 48, l'allure générale des courbes obtenues n'est pas influencée par la présence de méthanol. Elles sont simplement décalées les unes par rapport aux autres et ne se coupent pas.

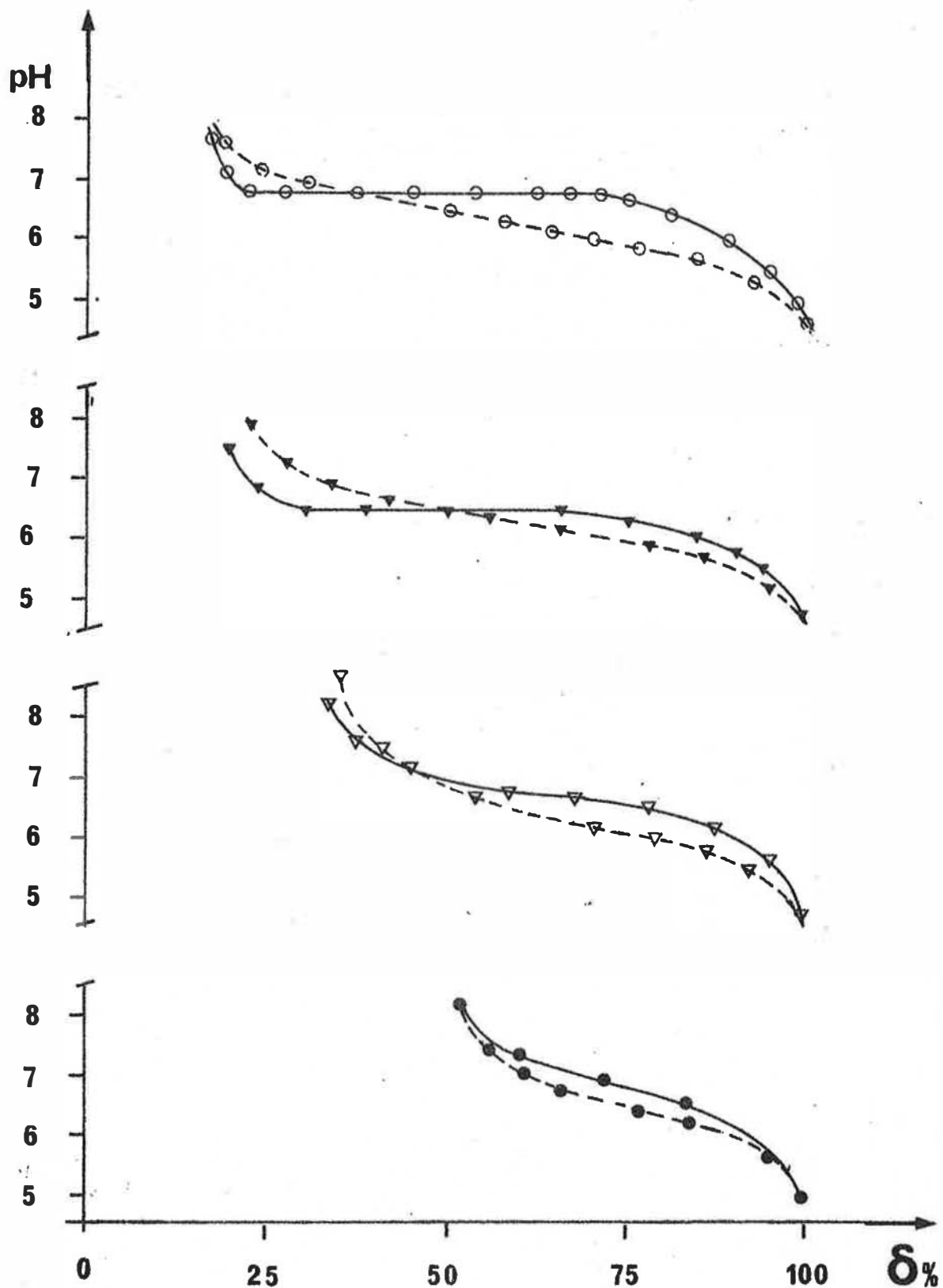


figure 17 : Variation de pH en fonction du pourcentage de charges de poly Et-Et, ESA partiellement méthylés ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en solution dans l'eau — et dans des mélanges eau-méthanol à 40% de méthanol — — — et à 80% de méthanol — — — — — neutralisés par HCl N, à 25°C.

○—○ $\tau = 17\%$ ▼—▼ $\tau = 22\%$ ▽—▽ $\tau = 35\%$ ●—● $\tau = 48\%$

La figure 18 représente les courbes viscosimétriques $\eta_{sp} / c = f(\delta)$ obtenues par neutralisation d'une solution de poly Et-Et, ESA 22 ($C_p = 10^{-2} M.l^{-1}$) dans des mélanges eau-méthanol à 0, 40 et 80% de méthanol. On remarque :

- Pour une même valeur de δ ($\delta < 40\%$), la présence de méthanol en quantité croissante augmente la viscosité réduite des solutions ($\delta = 22\%$, $[\eta_{sp} / c]^{H_2O} = 0,1$; $[\eta_{sp} / c]^{MeOH\ 80\%} = 0,6$)

- Pour une même valeur de δ ($\delta > 70\%$), la présence de 40% de méthanol provoque une diminution de la viscosité réduite. Dans ce milieu moins dissociant, le contre-ion est plus proche du site ionisé, et de ce fait, diminue la charge effective de l'azote.

- La linéarité de la courbe obtenue dans l'eau pure disparaît complètement pour 80% de méthanol.

La présence de méthanol en concentration croissante provoque la déstabilisation des formes globulaires de poly Et-Et, ESA 17 et 22, probablement par suppression des interactions hydrophobes entre groupes apolaires. Ce phénomène se traduit par le retour à un comportement " normal ". Pour 80% de méthanol, la réaction de protonation des sites amine tertiaire se fait progressivement sur l'ensemble des macromolécules, il n'y a plus deux populations de chaînes macromoléculaires.

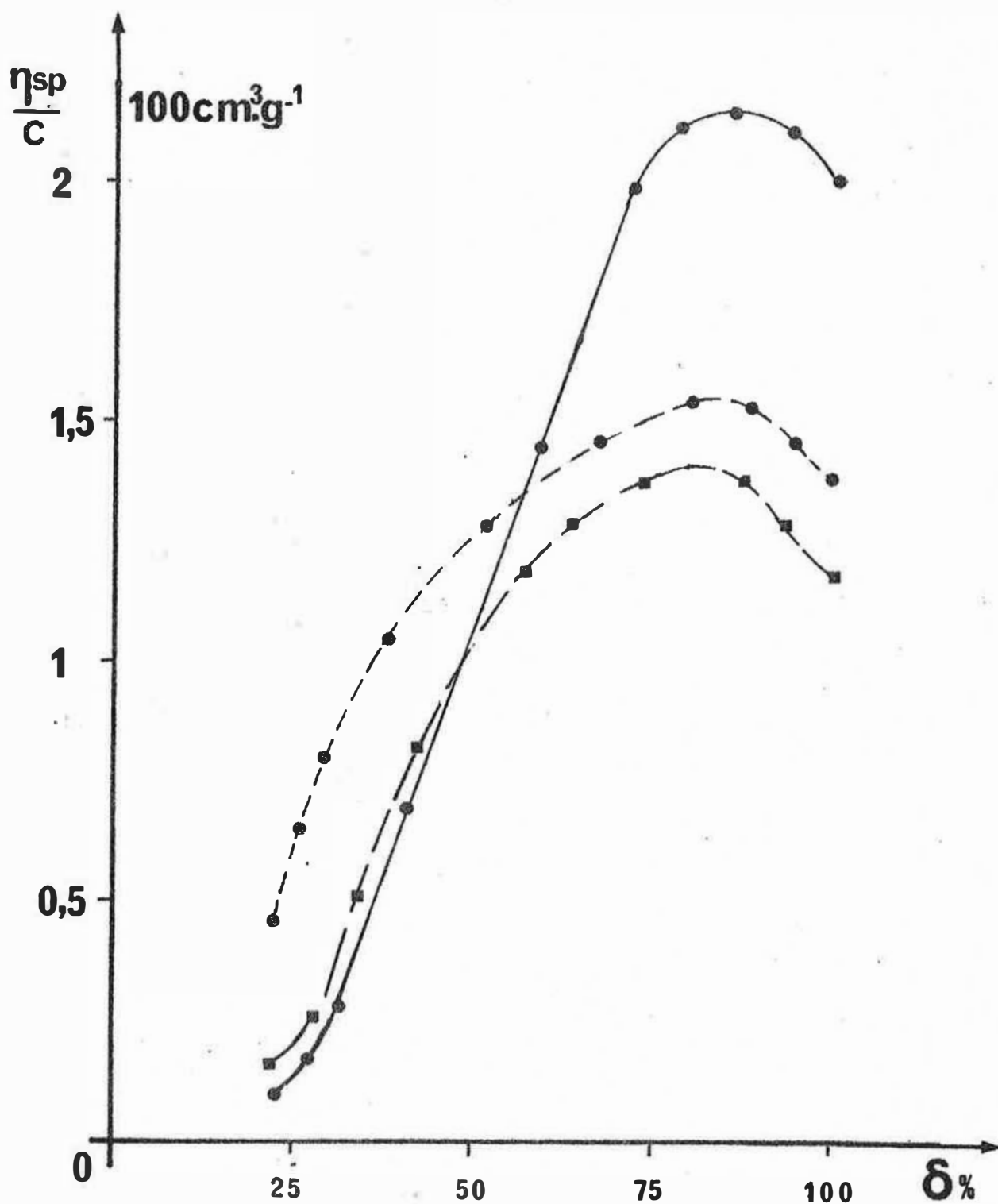


figure 18 : Variations de viscosité réduite en fonction du pourcentage de charges de poly Et-Et, ESA 22 ($C_p = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) dans l'eau ●—● et dans des mélanges eau-méthanol à 40% de méthanol ■—■ et 80% de méthanol ●—●—● neutralisés par HCl à 25°C.

III- 3°) Cas des polymères optiquement actifs poly Et-Et,ESA*17 et poly(-) Me-sec But, ESA*6 et 20.

A) Poly Et-Et,ESA* 17:

Pour ce polymère, nous avons simplement vérifié que l'enrichissement configurationnel de la chaîne polythioéther ne modifie pas le comportement polyélectrolytique.

Les courbes potentiométriques $pH=f(\delta)$ et viscosimétriques $\eta_{sp}/c=f(\delta)$ ont été obtenues par neutralisation (par HCl N) d'une solution aqueuse de poly Et-Et,ESA* 17 ($C_p = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) à force ionique nulle (figure 19). Ces courbes sont analogues à celle du composé poly Et-Et,ESA 17 optiquement inactif (chapitre III, figures 9 et 13).

B) Poly(-) Me-sec But, ESA* 6 et 20:

a) étude en milieu aqueux;

Les copolymères poly(+) Me-sec But,* ESA 4 et 7 synthétisés en faible quantité à partir du monomère optiquement pur ont été conservés pour l'étude de l'activité optique.

L'étude du comportement polyélectrolytique par potentiométrie et viscosimétrie a été réalisée sur les copolymères poly(-) Me-sec But*,ESA 6 et 20 synthétisés à partir du monomère ayant une plus faible pureté optique.

La figure 20 représente les courbes potentiométriques $pH=f(\delta)$ obtenues par neutralisation de solutions aqueuses de poly(-) Me-sec But*, ESA 6 et 20 ($C_p=1,510^{-2} M.l^{-1}$) (par HCl N).

Les courbes font apparaître un palier de pH pour les deux copolymères. Ce palier commence à $\delta_c \approx 20\%$ et fini à $\delta_m \approx 90\%$ pour poly(-) Me-sec But 6. Pour poly(-) Me-sec But,ESA 20, nous avons $\delta_c \approx 35\%$ et $\delta_m \approx 85\%$. Pour les deux composés, le palier de pH est plus long que pour poly Et-Et,ESA 17 et 22 (figure 9), et se prolonge en particulier vers les degrés d'ionisation élevés.

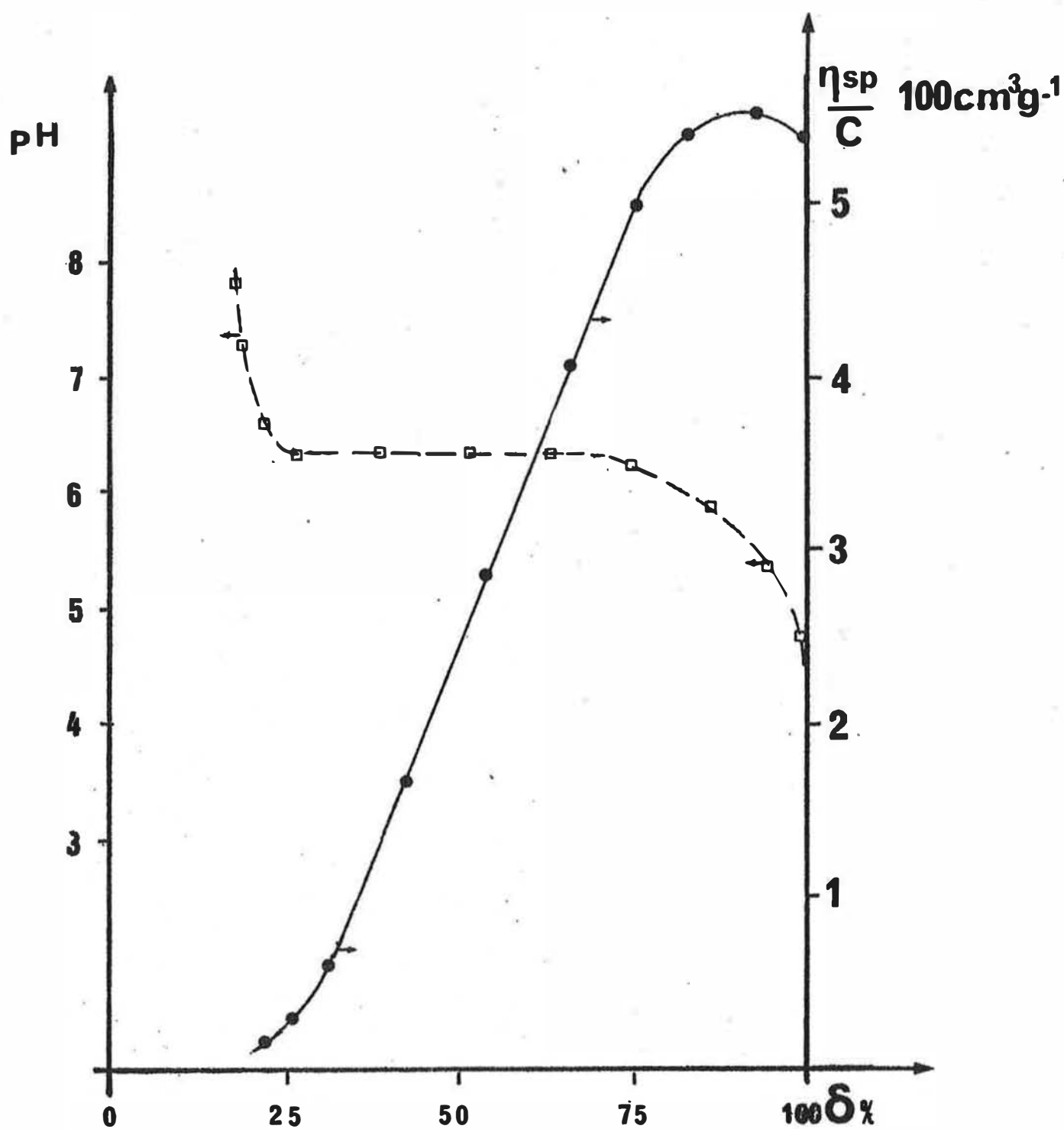


figure 19 : Variations de pH ($\square - - - \square$) et de viscosité réduite ($\bullet - - - \bullet$) en fonction du pourcentage de charges de poly Et-Et, ESA*17 ($C_p = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) neutralisés par HCl N dans l'eau à 25°C.

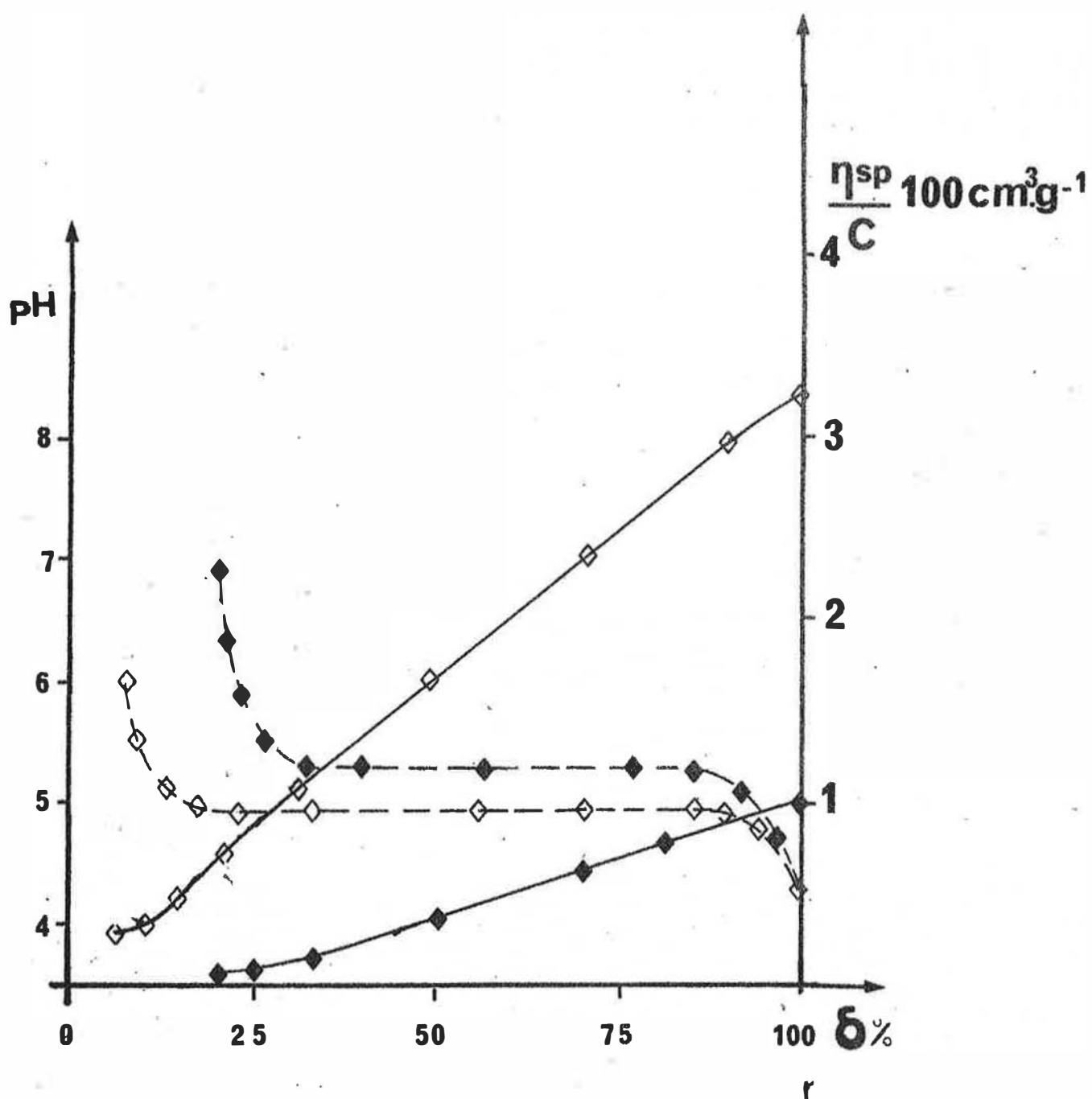


figure 20 : Variations de pH (---) et de viscosité réduite (—) en fonction du pourcentage de charges des poly(-) Me-sec But, ESA* partiellement méthylés ($C_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) neutralisés par HCl N dans l'eau à 25°C. \diamond — \diamond $z=6\%$; \blacklozenge — \blacklozenge $z=20\%$

On a également porté, sur la figure 20, les courbes viscosimétriques $\eta_{sp} / c = f(\delta)$ obtenues dans les mêmes conditions que précédemment. De ces courbes, on déduit que :

- à taux de protonation nul, la viscosité réduite des solutions aqueuses des deux copolymères est faible ($0,25.100 \text{ cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$ pour le composé méthylé à 6% et $0,06.100\text{cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$ pour le composé méthylé à 20%) ce qui correspond à l'existence de macromolécules dans une forme globulaire,

- la viscosité réduite de deux composés varie très faiblement au début de la protonation des sites amine tertiaire. Cette zone correspond à la protonation en surface des globules de polymère,

- après la zone de neutralisation où la viscosité réduite ne varie pas de manière importante, l'accroissement de viscosité observé est pratiquement linéaire en fonction de δ , jusqu'à $\delta = 100\%$. La décroissance de viscosité observée pour poly Et-Et, ESA 17 et 22 aux valeurs élevées de δ n'apparaît pas (fig.13).

Les faibles valeurs de la viscosité réduite à taux de protonation nul, ainsi que la présence d'un palier de pH au cours de la neutralisation des sites basiques faibles, montrent que poly (-) Me-sec But, ESA^{*} 6 et 20 ont des comportements analogues à celui de poly Et-Et, ESA 17 et 22. Pour ces composés, le modèle à deux phases en équilibre tout au long du palier de pH peut s'appliquer. Les variations linéaires de la viscosité observées sont en accord avec cette interprétation.

Dans le cas de poly Et-Et, ESA 17 et 22, nous avons observé une décroissance de viscosité aux valeurs élevées de δ , attribuée à l'existence de l'effet de saturation. Cet effet ne peut apparaître que lorsque toutes les macromolécules de la population " A " ont été consommées. Pour poly(-) Me-sec But, ESA 6 et 20, l'accroissement pratiquement linéaire de viscosité requise jusqu'aux valeurs de δ de 100%, et l'existence de paliers de pH plus importants que dans le cas de poly Et-Et, ESA 17 et 22, semblent montrer que la population " B " a un pourcentage d'ionisation plus élevé et compris entre 90 et 100%.

b) Etude en milieu hydro-organique :

L'étude en milieu hydro-organique du comportement polyélectrolytique de poly Me-sec But, ESA a été réalisée sur le polymère méthylé à 7% obtenu à partir des monomères optiquement purs de manière à pouvoir être comparée ultérieurement aux résultats de l'analyse des variations des propriétés chiroptiques de ce polyélectrolyte dans les mêmes conditions.

La figure 21 représente les courbes potentiométrique et viscosimétrique obtenues par neutralisation (par HCl N) de solutions de poly (+) Me-sec But, ESA*7 ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) dans l'eau et dans un mélange eau-méthanol à 80% de méthanol. D'après ces courbes, on constate que :

- les phénomènes observés sont analogues à ceux décrits dans le cas des poly Et-Et, ESA 17 et 22,
- le palier de pH attribué au changement de phase des sites amine tertiaire disparaît,
- la linéarité de la courbe $\eta_{sp}/c = f(\delta)$ disparaît. L'accroissement de viscosité est plus rapide au début de la neutralisation des groupes amine tertiaire,
- pour $\delta = 100\%$, la présence de méthanol provoque un abaissement de la viscosité réduite.

Cependant, il faut noter que pour $\delta < 10\%$ la présence de méthanol n'augmente pas notablement la viscosité de la solution ($\eta_{sp}/c = 0,3 \text{ 100cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Il y a au moins deux raisons pour expliquer ce fait. D'une part, 7% de charges permanentes ne provoque pas un étirement très important des chaînes macromoléculaires, même si l'état globulaire est détruit. D'autre part, le méthanol est un mauvais solvant des chaînes polythioéther (si on se réfère à l'insolubilité du polysulfure de propylène) et, par conséquent, tend à s'opposer au dépliement des chaînes.

En résumé, nous avons mis en évidence l'action

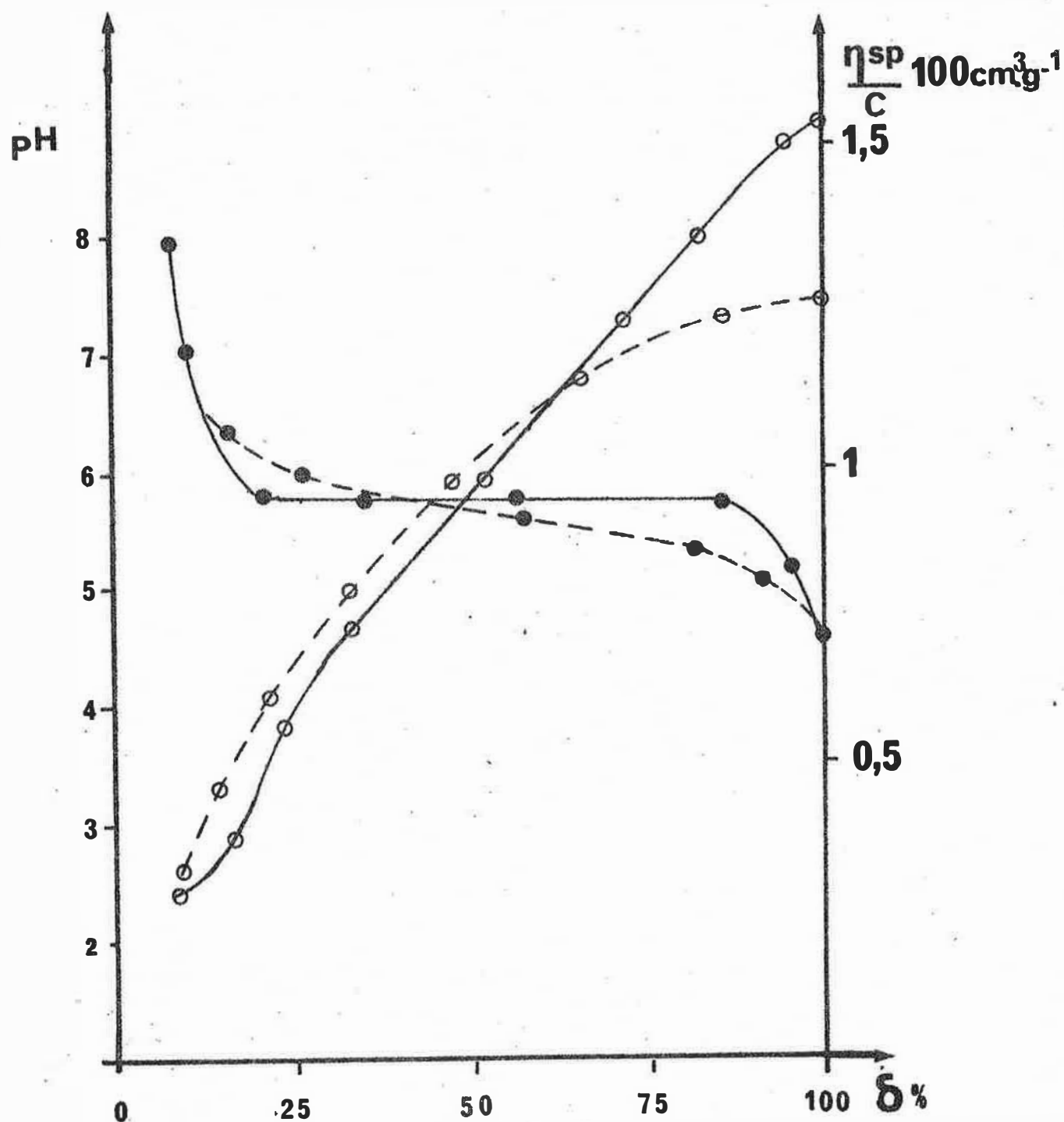


figure 21 : Variation de pH (●) et de viscosité réduite (○) en fonction du pourcentage de charges de poly (+) Me-sec But, ESA 7 ($C = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) neutralisés par HCl N dans l'eau P et dans un mélange eau-méthanol à 80% de méthanol - - - - à 25°C.

normalisante du méthanol sur le comportement de poly(+) Me-sec But*, ESA 7. Ces résultats peuvent être étendus aux copolymères poly(-) Me-sec But*, ESA 6 et 20, si l'on admet que le comportement polyélectrolytique est indépendant de la nature R ou S du substituant optiquement actif de la chaîne latérale.

III- 4°) Conclusion

Le comportement en milieu aqueux des poly [thio (N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] partiellement méthylés au cours de la neutralisation des fonctions basiques fortes (ammonium quaternaire) et faibles (amine tertiaire) a été étudié par potentiométrie et viscosimétrie. Les effets de la concentration en polymère et de la force ionique sur les courbes de titrages potentiométriques et viscosimétriques ont été analysés en détail dans le cas particulier des polymères partiellement méthylés de la série poly Et-Et, ESA.

Pour les copolymères poly Et-Et, ESA 17 et 22, et poly (-) Me-sec But, ESA 6 et 20, l'existence pour un milieu apparemment homogène d'un palier de pH analogue aux paliers de pH liés à une précipitation a été interprétée comme résultant de la présence de microphases organiques constituées de macromolécules pelotonnées sous forme de globules stabilisées par les charges permanentes à l'interface avec l'eau.

Le palier de pH résulte de l'existence de deux populations de chaînes macromoléculaires.

- population de chaînes macromoléculaires " A "
dans une conformation très compacte, formant des globules, dans lesquels une grande partie des fonctions amine tertiaire sont masquées (diminution de leur réactivité vis à vis de la protonation par inclusion au sein des globules, ce qui est analogue à un isolement par précipitation),

- population de chaînes macromoléculaires " B "
provenant de globules éclatés, sous l'effet de
l'augmentation de la densité de charges par
protonation.

Ces deux populations de macromolécules sont en équilibre par l'intermédiaire d'un degré de protonation critique commun à toutes les chaînes en solution, et dépendant, d'une part, du taux de quaternisation, et d'autre part, de la nature des substituants des groupes amine tertiaire. La réaction de protonation se fait macromolécule par macromolécule, jusqu'à ce degré de protonation limite. Lorsque toutes les chaînes ont atteint ce degré de protonation critique, la protonation se poursuit d'une manière normale.

Sur la base du comportement de poly Et-Et, ESA 48 on peut dire que, pour les copolymères à taux de méthylation élevés, la réaction de protonation des groupes amine tertiaire se fait d'une manière normale, c'est-à-dire que l'on protone progressivement l'ensemble des chaînes macromoléculaires dont le pourcentage d'ionisation passe de $\delta = \tau = 48\%$ à $\delta = 100\%$.

Sur la base du comportement de poly Et-Et, ESA 35, on peut dire que, pour des taux de méthylation intermédiaires, il n'y a pas de microphases organiques (absence de palier de pH), mais probablement un état compact non globulaire, comparable à ceux qui ont été décrits pour les polyacides porteurs de groupes hydrophobes.

L'existence de microphases a été démontré par comparaison des courbes de titrages potentiométrique et viscosimétrique dans l'eau et dans des mélanges eau-méthanol où le solvant organique déstabilise les globules et rend, par conséquent, accessibles tous les groupes amine tertiaire portés par la macromolécule.

L'existence d'un palier de pH attribué au changement de phase des sites amine tertiaire enlève toute signification aux valeurs du $(pK_b)_{app}$ calculé à partir d'une équation dont la validité n'est assurée que lorsque tous les groupes fonctionnels sont en solution aqueuse.

En ce qui concerne les dérivés optiquement actifs, synthétisés de manière à porter peu de charges permanentes, ils présentent un palier de pH au cours de la protonation des sites amine tertiaire résiduels. Par conséquent, l'étude parallèle des variations de l'activité optique en cours de neutralisation se fera sur des solutions apparemment homogènes. mais, en réalité, constituées de deux entités optiquement actives, dont les concentrations relatives varient en sens opposés conformément à l'existence d'un équilibre microphase organique \longleftrightarrow macromolécules dans un état d'ionisation parfaitement défini dans toute la zone de degré d'ionisation correspondant au palier de pH.

CHAPITRE IV

ETUDE DES VARIATIONS DE L'ACTIVITE OPTIQUE DES POLYMERES
OPTIQUEMENT ACTIFS POLY [THIO(N-R₁-N-R₂ AMINOMETHYL)-1 ETHYLENES]
PARTIELLEMENT METHYLES.

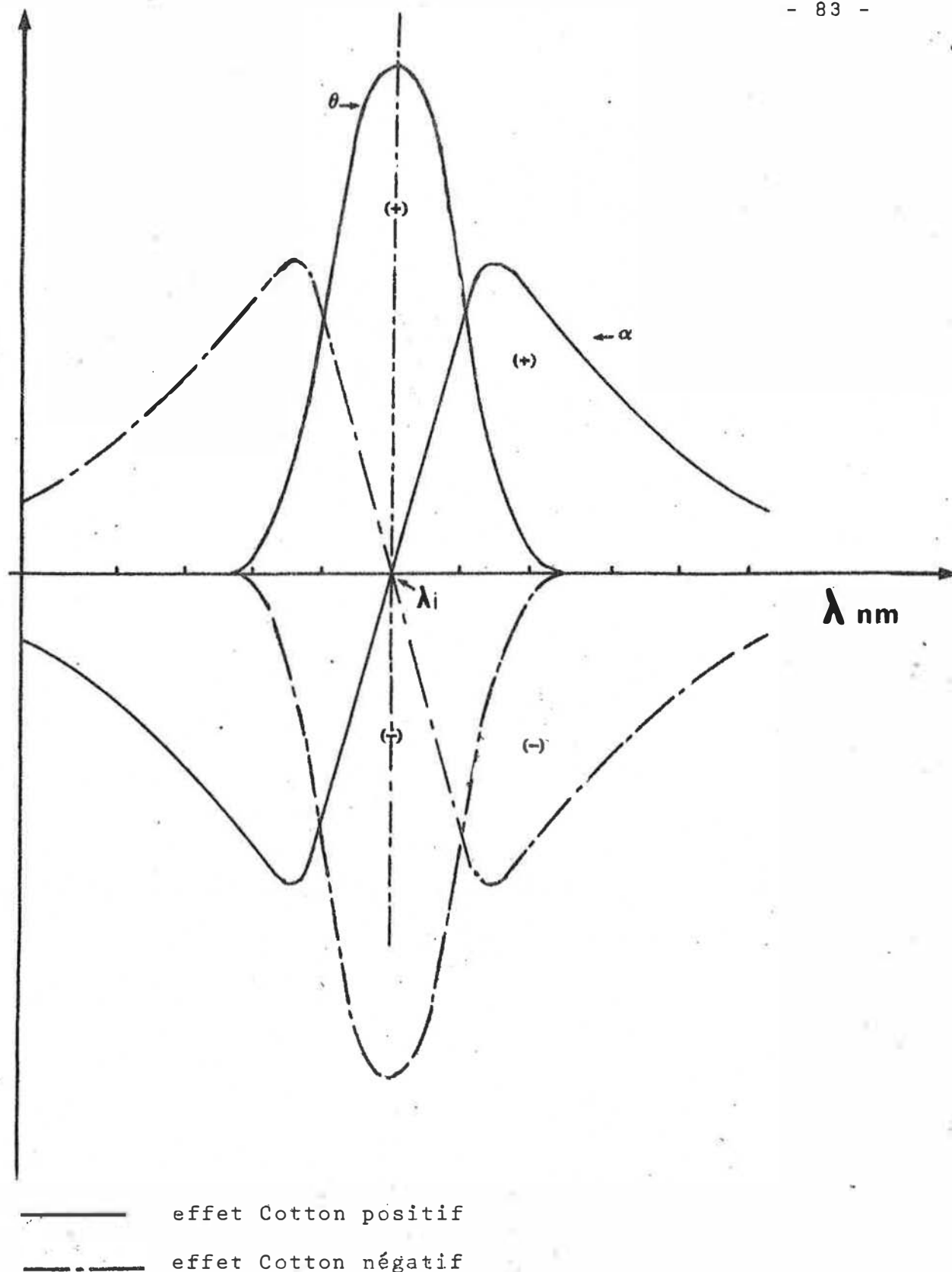
IV-1°) Introduction.

Les substances optiquement actives agissent sur la lumière polarisée d'une part, en faisant tourner le plan de polarisation et d'autre part, en transformant la polarisation plane en polarisation elliptique. Une lumière polarisée plane peut-être décomposée en deux lumières polarisées circulairement, caractérisées par deux vecteurs champ électrique \vec{E}_G et \vec{E}_D tournant en phase dans des sens opposés.

La dispersion de la rotation optique (ORD) et le dichroïsme circulaire (CD) résultent respectivement de la différence entre les deux indices de réfraction n_G et n_D (biréfringence circulaire) et de la différence entre les deux coefficients d'absorption k_G et k_D (dichroïsme circulaire) correspondant à chacune des deux composantes polarisées circulairement.

Ces deux phénomènes se produisent au niveau de chaque transition électronique optiquement active et sont associés sous le nom d'"effet Cotton". Le schéma suivant représente un effet Cotton positif et un effet Cotton négatif correspondant à une transition électronique optiquement active λ_1 .

L'effet Cotton se manifeste en ORD par une courbe en S et en CD par une courbe en cloche caractéristiques.



Dans la réalité, un composé optiquement actif présente toujours plusieurs transitions électroniques optiquement actives plus ou moins accessibles selon leur position dans le spectre UV.

Dans notre cas, l'activité optique de poly Et-Et,ESA* 17 et poly (+) Me-sec But,ESA 4 et 7 dépendra des transitions électroniques des chromophores présents, c'est-à-dire :

- le groupe thioéther dont la transition $n \rightarrow \sigma^*$ est située au-dessus de 220nm (15),

- le groupe amine tertiaire, dont la transition $n \rightarrow \sigma^*$ est située vers 210nm (15) et disparaît lorsque les électrons n sont engagés dans une liaison covalente par quaternisation ou protonation (65)(15).

- le squelette hydrocarboné, dont les transitions électroniques $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sont situées dans l'UV lointain, inaccessibles aux appareils de mesure courants.

La liaison entre les propriétés chiroptiques des poly Et-Et,ESA et poly (+) Me-sec But, ESA optiquement actifs non méthylés et les transitions électroniques accessibles et non accessibles a été réalisée récemment (15).

Dans le cas du polymère diéthylé, obtenu par polymérisation stéréosélective du monomère racémique à l'aide du système d'amorçage Zn Et_2 -(-)diméthyl-3,3 butanediol-1,2 (1-1,2), les centres chiraux sont situés dans la chaîne principale. L'activité optique de ce polymère a été étudiée dans les milieux suivants :

- dans l'eau, le polymère étant sous forme chlorhydrate ($\bar{\alpha}=0$),
- dans le milieu eau ($\text{KCl}=0,05 \text{ M.l}^{-1}$)-acétonitrile (50-50) pour les taux de déprotonation compris entre 0 et 0,45 ($0 < \bar{\alpha} < 0,45$),
- dans le dioxanne pour le polymère sous forme polyamine libre ($\bar{\alpha}=1$).

Pour le polychlorhydrate dans l'eau, les trois bandes dichroïques observées ont été attribuées aux chromophores thioéther ($\lambda_1=240\text{nm}$, $\lambda_1=217\text{nm}$ et $\lambda_1=192\text{nm}$).

Pour la forme polyamine libre les deux bandes dichroïques observées ont été attribuées à la transition $n\rightarrow\sigma^*$ à $\lambda_1=242\text{nm}$ du chromophore thioéther et à une transition $n\rightarrow\sigma^*$ du doublet libre de l'azote à $\lambda_1=210\text{nm}$ qui masque probablement les autres transitions des groupes thioéther.

Bien que l'activité optique de la forme polyamine dans l'eau ne soit pas connue du fait de son insolubilité, il a été montré, sur la base de l'activité optique de cette polyamine dans le dioxanne, que le passage de la forme polyamine à la forme chlorhydrate se traduit du point de vue de l'activité optique par :

- une inversion du signe de l'effet Cotton correspondant à la première transition accessible du chromophore thioéther,
- la disparition de la bande $n\rightarrow\sigma^*$ dans l'UV lointain due à la capture du doublet libre de l'azote par un proton,
- le passage d'une courbe d'ORD complexe à une courbe d'ORD simple,
- une inversion du signe des rotations optiques dans le visible c'est-à-dire loin des effets Cotton.

Dans le cas du poly (+) Me-sec But,ESA obtenu par polymérisation du monomère (+) Me-sec But,ESA à l'aide du système d'amorçage $\text{Zn Et}_2\text{-MeOH}$ (1-1,92), les centres chiraux sont situés dans les chaînes latérales.

L'étude de ce polymère a été réalisée dans l'eau (le polymère étant sous forme chlorhydrate) et dans le dioxanne (le polymère étant sous forme polyamine libre).

Pour le polychlorhydrate dans l'eau, les trois bandes dichroïques à $\lambda_1=235\text{nm}$, $\lambda_1=210\text{nm}$ et $\lambda_1<200\text{nm}$ ont été attribuées aux transitions électroniques optiquement actives du chromophore thioéther.

Pour la forme polyamine dans le dioxanne, la bande dichroïque à $\lambda_1 = 215\text{nm}$ a été attribuée à la transition $n \rightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote.

Il faut noter que pour cette polyamine rendue optiquement active par les centres chiraux des chaînes latérales, la transition électronique à $\lambda_1 = 240\text{nm}$ n'est apparemment pas optiquement active pour la forme amine, et a une faible activité optique pour la forme chlorhydrate.

Le passage de la forme amine à la forme chlorhydrate n'inverse apparemment pas le signe de la première transition accessible du chromophore thioéther ($\lambda_1 = 235\text{nm}$) mais provoque le passage d'une courbe d'ORD complexe à une courbe d'ORD simple par disparition dans l'UV lointain de la transition $n \rightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote. Cependant, il n'a pas été observé d'inversion de la rotation molaire dans la zone extérieure aux effets Cotton contrairement au cas de la polyamine stéréoélue.

Dans ce chapitre, nous analyserons les variations des propriétés chiroptiques au cours de la protonation des sites amine tertiaire, d'une part en milieu aqueux et, d'autre part dans un mélange eau-méthanol à 80% de méthanol, pour les deux types de polymères optiquement actifs partiellement méthylés dont nous disposons. Les résultats seront discutés par rapport au comportement polyélectrolytique particulier de ces polybases et par rapport à ce qui est déjà connu de l'activité optique des polyamines non méthylées, dont nous avons donné un résumé ci-dessus.

IV- 2°) Etude des variations des propriétés chiroptiques au cours de la protonation des sites amine tertiaire de poly Et-Et,ESA* 17, en milieu aqueux et hydro-organique.

A) Milieu aqueux :

a) Courbes d'ORD :

Nous avons tracé les courbes d'ORD de poly Et-Et,ESA* 17 en solution dans l'eau ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) à différents pourcentages de charges (neutralisation par HCl N) figure 22.

Au départ, les groupes basiques forts sont sous forme OH^- . Le remplacement des contre-ions OH^- par les contre-ions Cl^- ne modifie pas la courbe d'ORD, par conséquent, on peut conclure que l'activité optique de poly Et-Et,ESA* 17 est indépendante du contre-ion de l'ammonium quaternaire (Cl^- ou OH^-).

Par contre, les courbes obtenues sont influencées par le degré de protonation des sites amine tertiaire.

Dans la zone extérieure aux effets Cotton, la protonation provoque une inversion progressive du signe des rotations molaires.

L'équation phénoménologique de DRUDE à un terme
$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_c^2}$$
 a été très utilisée pour caractériser les courbes ORD des

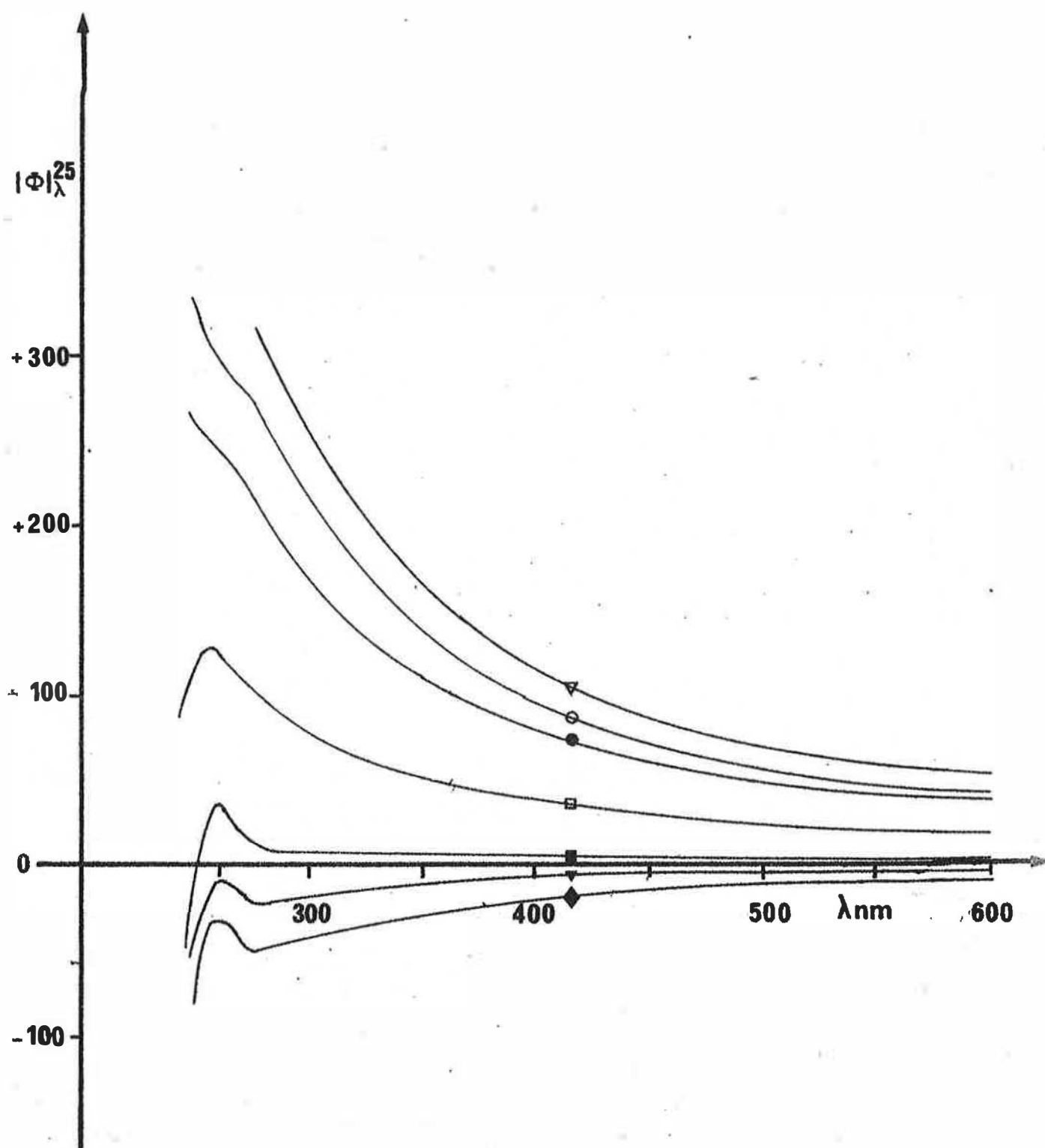


figure 22 : Courbes d'ORD de poly Et-Et, ESA* 17 ($C = 1.10^{-2} M, l^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges, P , dans l'eau, à 25°C.

\blacklozenge $\delta = 17\%$ \blacktriangle $\delta = 25\%$ \blacksquare $\delta = 35\%$ \square $\delta = 50\%$ \bullet $\delta = 75\%$ \circ $\delta = 90\%$
 \blacktriangledown $\delta = 100\%$

polymères optiquement actifs. Cependant, elle n'a aucune signification structurale précise pour les polymères optiquement actifs synthétiques. Elle permet de déterminer si une courbe est simple ou complexe et peut, par conséquent, mettre en évidence des variations au niveau des effets Cotton dans le cas du passage de l'une à l'autre. Une courbe d'ORD est simple lorsqu'elle obéit à une équation de DRUDE à un terme. Dans le cas contraire, elle est complexe et il faut utiliser une équation à plusieurs termes (66) (67).

La courbe d'ORD pour $\tau=17\%$ n'obéit pas à l'équation de DRUDE à un terme, la dispersion est donc complexe. Par contre, la courbe d'ORD tracée à $\tau=100\%$ obéit à l'équation de DRUDE à un terme avec $A=8,5 \cdot 10^{-8} \text{ deg.cm}^4 \cdot \text{dg}^{-1}$ et $\lambda_c=172\text{nm}$. La valeur de λ_c est du même ordre de grandeur que la valeur correspondante précédemment obtenue pour le polymère non méthylé ($\lambda_c=168\text{nm}$) pour l'essai TAZ-TBG₆ (15)(10). En ce qui concerne A, la valeur pour la polyamine méthylée est proche de celle correspondant à la polyamine non méthylée mais cette constatation n'a pas grande signification car les puretés optiques de ces deux polymères obtenus par polymérisation stéréosélective sont certainement différentes.

Afin de préciser l'origine de la modification des courbes dans la zone spectrale inférieure à 300nm, nous avons étudié l'activité optique par CD.

b) Courbes de CD :

Les variations du spectre de CD de poly Et-Et, ESA*17 en solution dans l'eau ($C_p=10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges sont représentées sur la figure 23. (neutralisation par HCl N)

La courbe obtenue pour $\tau=\delta=17\%$ n'est pas modifiée par le changement du contre-ion (OH^- , Cl^-) au cours de la neutralisation des fonctions basiques fortes.

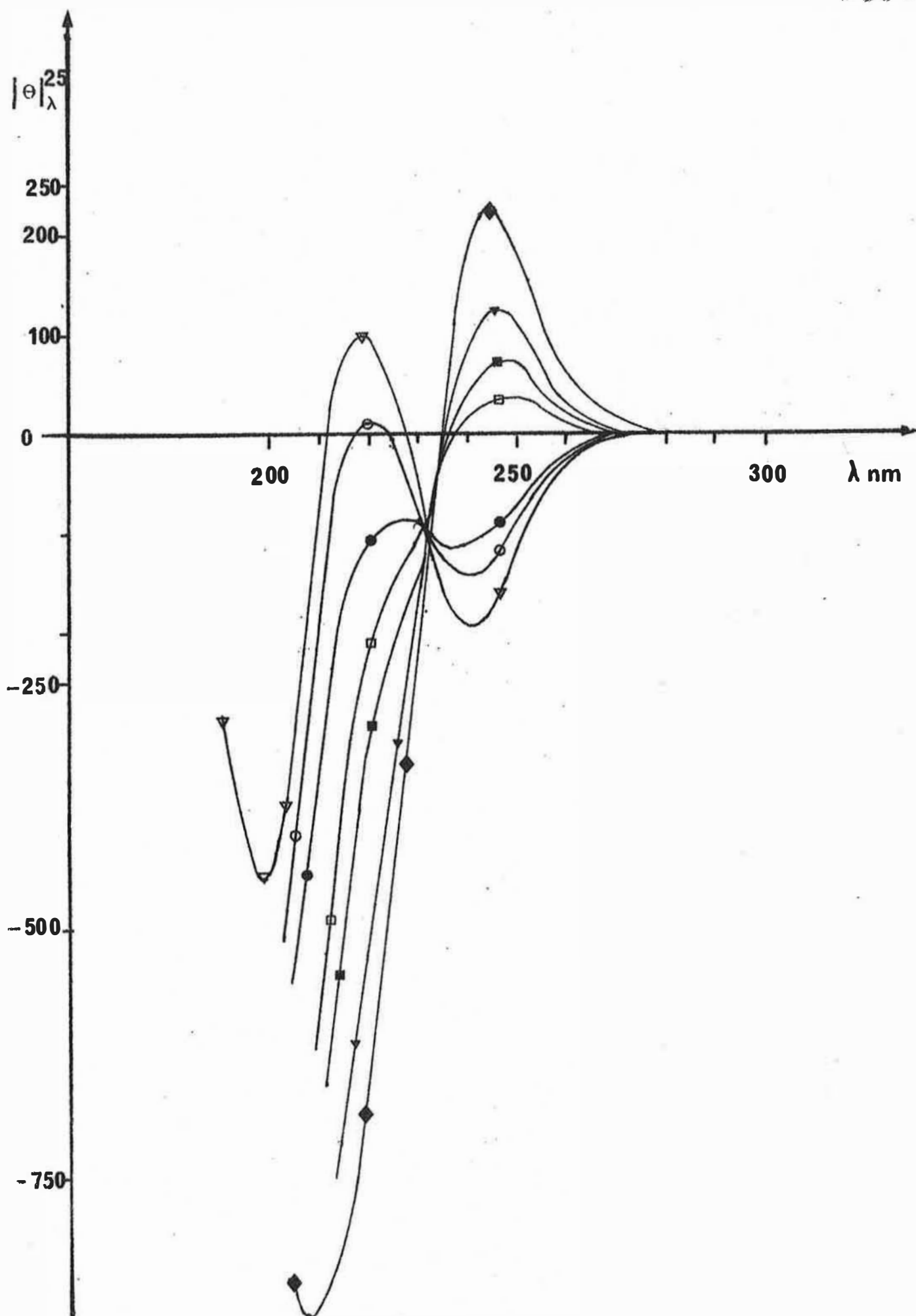


figure 23 : Courbes de CD de poly Et-Et, ESA* 17 ($C = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges, δ dans l'eau à 25°C.

◆—◆ $\delta = 17\%$ ▼—▼ $\delta = 35\%$ ■—■ $\delta = 50\%$ □—□ $\delta = 60\%$ ●—● $\delta = 75\%$ ○—○ $\delta = 90\%$ ▽—▽ $\delta = 100\%$

La courbe obtenue pour $\tau=\delta=17\%$ fait apparaître deux bandes dichroïques de signes opposés, la première à $\lambda_1=244\text{nm}$, de signe positif, est attribuée par comparaison avec la polyamine non méthylée (15) à une transition $n\rightarrow\sigma^*$ du chromophore thioéther, la deuxième à $\lambda_1=207\text{nm}$ à la transition $n\rightarrow\sigma^*$ du doublet libre de l'azote.

La protonation progressive des groupes amine tertiaire provoque à 244nm l'inversion de l'effet Cotton avec un faible déplacement hypsochrome jusqu'à 238nm et, la diminution jusqu'à disparition totale de la bande située à $\lambda_1=207\text{nm}$ pour laisser un spectre CD analogue à celui décrit pour la polyamine non méthylée sous forme chlorhydrate (15). La courbe obtenue pour $\delta=100\%$ fait alors apparaître trois bandes dichroïques à $\lambda_1=238\text{nm}$, $\lambda_1=220\text{nm}$ et $\lambda_1=197\text{nm}$ que l'on peut attribuer aux trois transitions électroniques optiquement actives du chromophore thioéther (15).

L'existence d'un point isodichroïque à $\lambda_1=230\text{nm}$ montre que les spectres CD de la figure 23 ne dépendent que de deux espèces optiquement actives en proportions variables selon le degré de protonation.

Afin de mettre en évidence cette dépendance, les variations de $[\theta]_{244}^{25}$ et de $[\Phi]_{350}^{25}$ ont été tracées en fonction du pourcentage de charges des chaînes macromoléculaires (figure 24b). Afin de faciliter la comparaison, nous avons tracé (figure 24a) les courbes de variations simultanées de la viscosité réduite et du pH obtenues dans les mêmes conditions.

Nous avons précédemment discuté à l'aide du poly Et-Et, ESA 17 optiquement inactif l'existence de microphases organiques à taux de protonation nul et de la présence au cours de la protonation progressive des sites amine tertiaire de deux populations de chaînes macromoléculaires en équilibre tout au long du palier de pH.

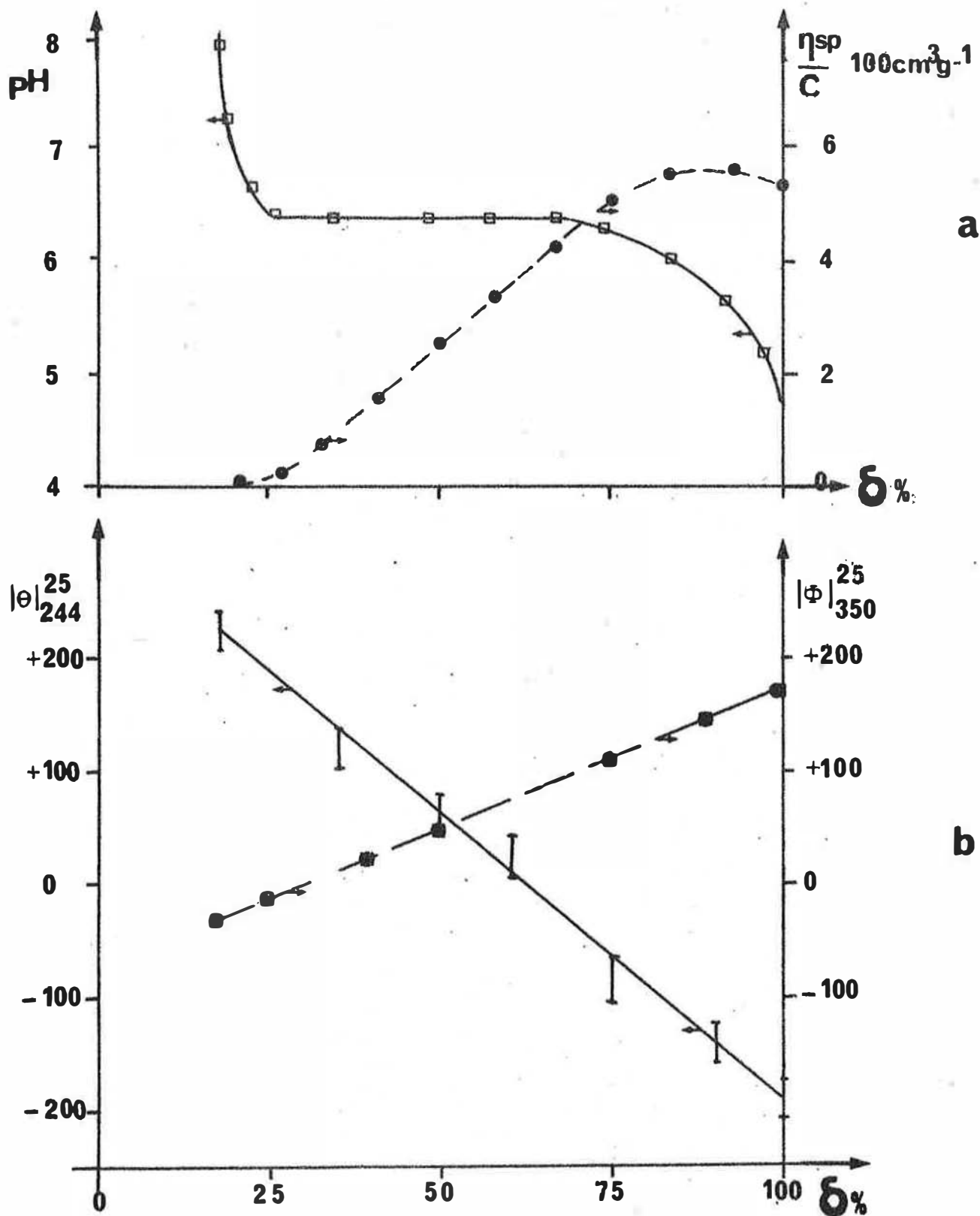


figure 24 : a) Variations de viscosité réduite et de pH de poly Et-Et, ESA* 17 ($C = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans l'eau à 25°C.

pH \square — \square viscosité réduite \bullet - - \bullet

b) Variations de $[\theta]_{244}^{25}$ et de $[\Phi]_{350}^{25}$ de poly Et-Et, ESA* 17 ($C = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans l'eau à 25°C.

— $[\theta]_{244}^{25}$ et \bullet — $[\Phi]_{350}^{25}$

Dans le cas présent où le taux de méthylation est identique, le pourcentage d'ionisation des globules est défini comme pour le polymère inactif par la valeur de δ au début du palier de pH soit $\delta_c \approx 25\%$. Le pourcentage d'ionisation des macromolécules en solution (en présence de globules) est défini par la valeur de δ à la fin du palier de pH soit $\delta_m \approx 70\%$. Par conséquent, pour $\delta_c \leq \delta \leq \delta_m$, nous sommes en présence d'une solution contenant deux entités optiquement actives parfaitement définies qui contribuent différemment mais de manière additive à l'activité optique globale de la solution. Nous avons, d'une part, des globules caractérisés par leur concentration C_g et les contributions $[\phi_g]$ et $[\theta_g]$ de leurs unités monomères et, d'autre part, les macromolécules en solution caractérisées par C_s , $[\phi_s]$ et $[\theta_s]$ avec $C_g + C_s = C$

Dans ces conditions, la variation des propriétés chiroptiques du mélange s'écrit d'une manière classique selon les relations:

$$C.[\phi]_{obs} = C_g [\phi_g] + C_s [\phi_s] \quad (9)$$

$$\text{et } C.[\theta]_{obs} = C_g [\theta_g] + C_s [\theta_s] \quad (10)$$

Cela suppose que $[\phi_g]$, $[\phi_s]$, $[\theta_g]$ et $[\theta_s]$ sont indépendants de la concentration ce qui est fort probable pour des solutions relativement diluées.

Dans la zone du palier de pH et de variation linéaire de la viscosité réduite, les variations de $[\phi]_{350}^{25}$ et de $[\theta]_{244}^{25}$ en fonction du pourcentage d'ionisation doivent donc être linéaires. C'est bien ce que l'on observe sur la figure 24b.

En ce qui concerne les domaines (17%-25%) et (70%-100%) de pourcentage de charges où une seule des entités existe, on constate que les points expérimentaux s'alignent parfaitement sur ceux trouvés dans le domaine où il y a les deux populations de macromolécules. On peut donc conclure que pour ce polymère ayant les centres chiraux dans la chaîne principale, le comportement polyélectrolytique n'intervient pas sur l'activité optique qui ne dépend alors que de la réaction de protonation au niveau des unités monomères.

D'autre part, la linéarité de la variation des propriétés chiroptiques avec la composition pour un copolymère implique une indépendance spectrale des unités monomères analogue à celle qu'elles auraient si elles étaient séparées en solution diluée.

Ce résultat confirme la variation linéaire observée sur une faible gamme de degrés de protonation ($1 > \beta > 0,55$) pour la polyamine correspondante non méthylée en milieu eau (KCl 0,05M)-acétonitrile 50-50 V-V.

Nous avons constaté dans le chapitre III, l'action normalisante du méthanol sur le comportement polyélectrolytique de poly Et-Et,ESA. Afin de confirmer l'absence d'influence des microphases, nous avons reproduit les expériences précédentes en milieu eau-méthanol à 80% de méthanol.

B) Milieu hydro-organique :

a) Courbes d'ORD :

La figure 25 représente les courbes d'ORD de poly Et-Et,ESA*17 en solution dans un mélange eau-méthanol à 80% de méthanol ($C_p = 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges.

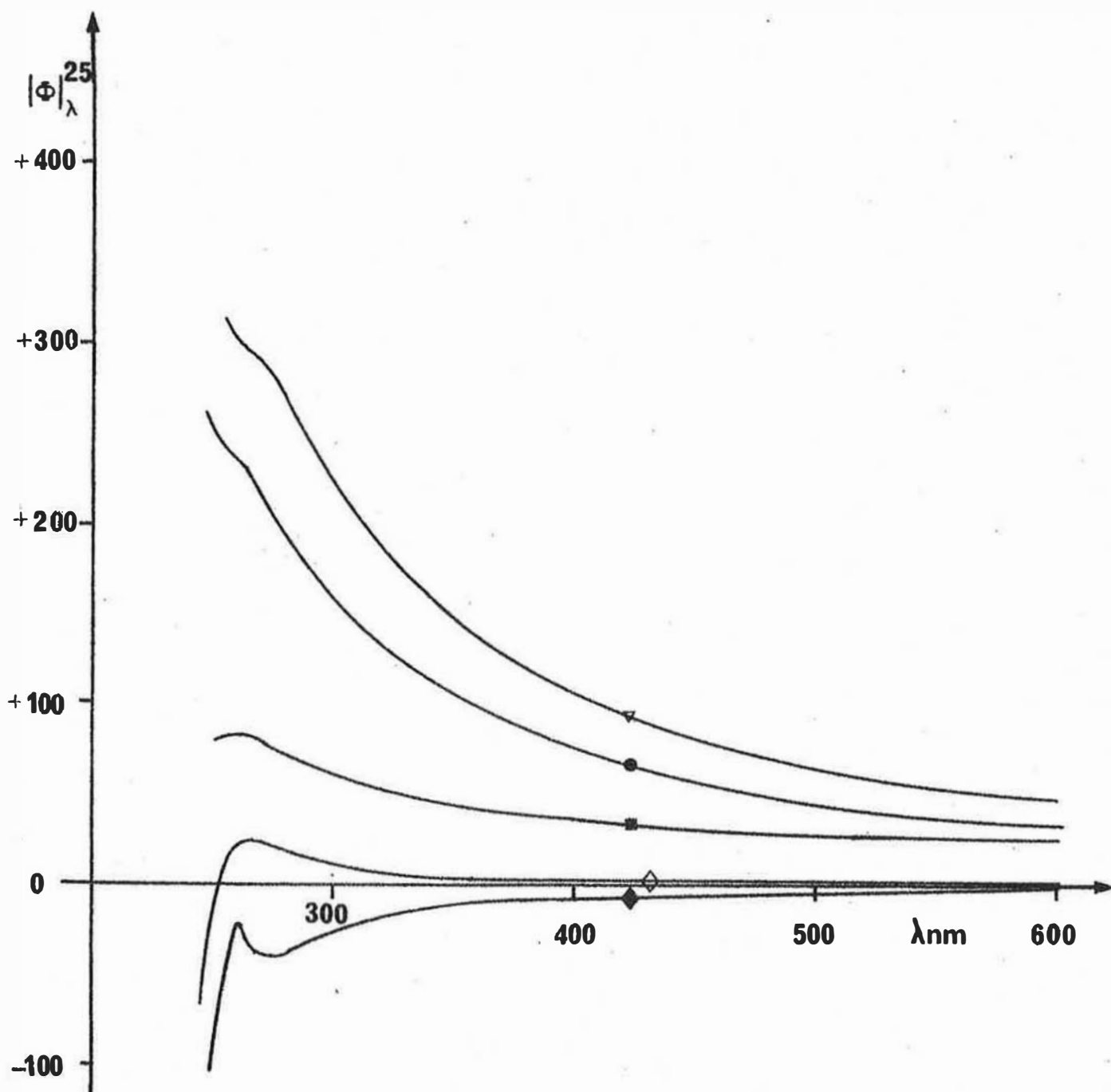


figure 25 : Courbes d'ORD de poly Et-Et,ESA* 17($C = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges^P dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol.

◆—◆ $\delta = 17\%$ ◇—◇ $\delta = 30\%$ ■—■ $\delta = 50\%$ ●—● $\delta = 75\%$ et ▼—▼ $\delta = 100\%$.

La présence de méthanol ne modifie pas les courbes obtenues dans l'eau pure (comparaison avec la figure 22).

b) Courbes de CD :

Les courbes de CD correspondantes sont représentées sur la figure 26.

Le faisceau de courbes est pratiquement identique à celui de la figure 23 obtenu dans l'eau.

Nous retrouvons pour la forme 100% chlorhydrate les effets Cotton à $\lambda_1=239\text{nm}$, $\lambda_1=221\text{nm}$ et $\lambda_1\approx 200\text{nm}$ attribués aux transitions électroniques optiquement actives du chromophore thioéther, et la bande dichroïque à $\lambda_1=210\text{nm}$ correspondant à la transition électronique optiquement active du doublet libre de l'azote, (forme basique ($\tau=17\%$)).

La protonation progressive des groupes amine tertiaire provoque la disparition de la bande dichroïque à $\lambda_1=210\text{nm}$ et l'inversion du premier effet Cotton accessible du chromophore thioéther avec un léger effet hypsochrome ($\delta=17\%$, $\lambda_1=246\text{nm}$; $\delta=100\%$, $\lambda_1=239\text{nm}$). Le point isodichroïque se situe à $\lambda=233\text{nm}$.

Les variations de la rotation molaire à 350nm ($[\phi]_{350}^{25}$) et de l'ellipticité molaire à 246nm ($[\theta]_{246}^{25}$) sont représentées sur la figure 27 en fonction du pourcentage de charges.

Les deux variations obtenues sont linéaires en fonction du pourcentage de charges δ . Les pentes de ces courbes sont légèrement plus faibles dans le mélange eau-méthanol que dans l'eau.

La similitude des différentes courbes dans l'eau et dans le mélange eau-méthanol confirme que le comportement polyélectrolytique particulier des poly Et-Et, ESA méthylés présentant un palier de pH n'a aucune influence sur les variations d'activité optique liées uniquement à la modification chimique (protonation) des unités monomères.

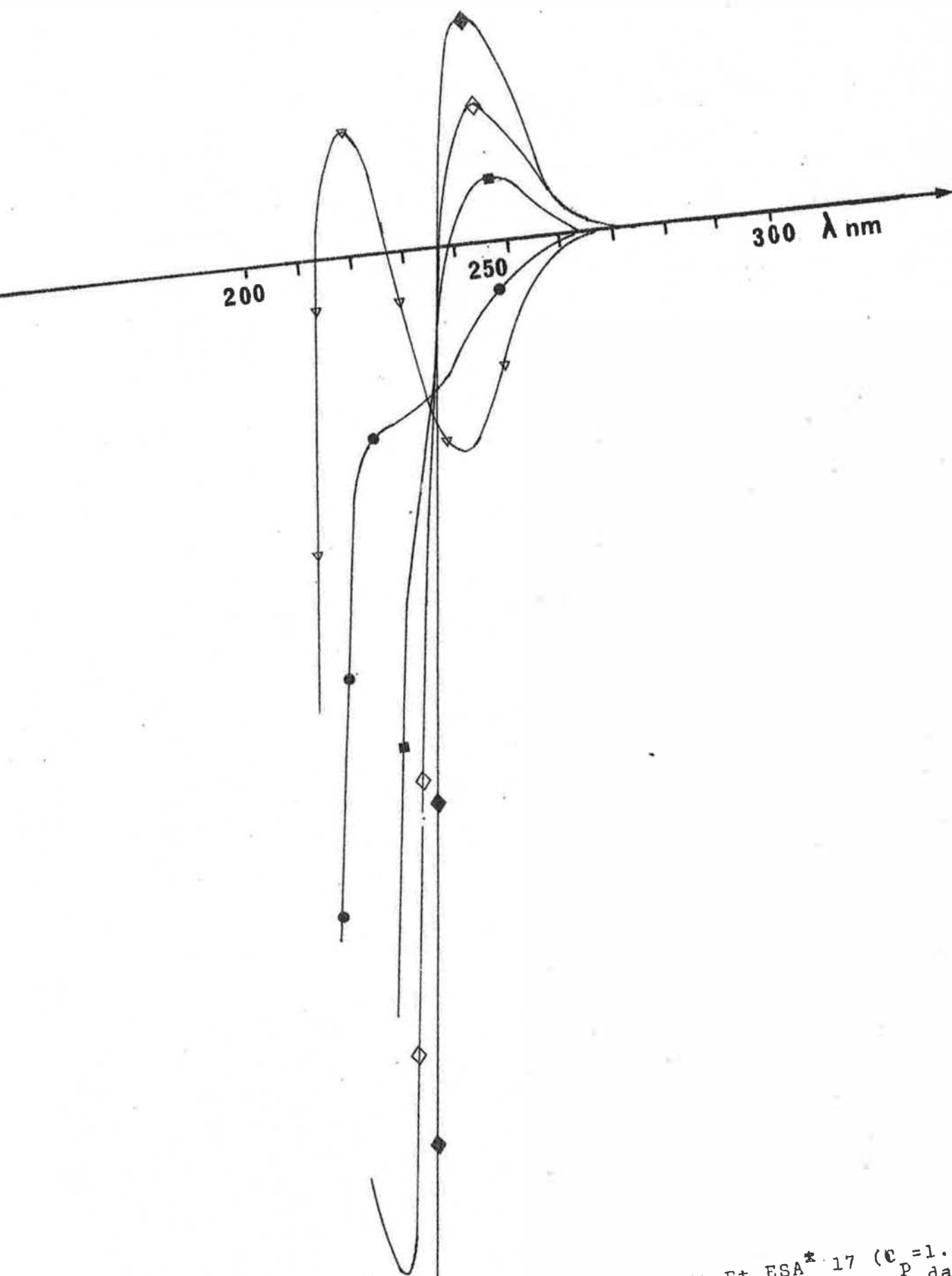


figure 26 : Courbes de CD de poly Et-Et, ESA* 17 ($C = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges P dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol.

\blacktriangle $\delta=17\%$ \diamond $\delta=30\%$ \blacksquare $\delta=50\%$ \bullet $\delta=75\%$ et ∇ $\delta=100\%$.

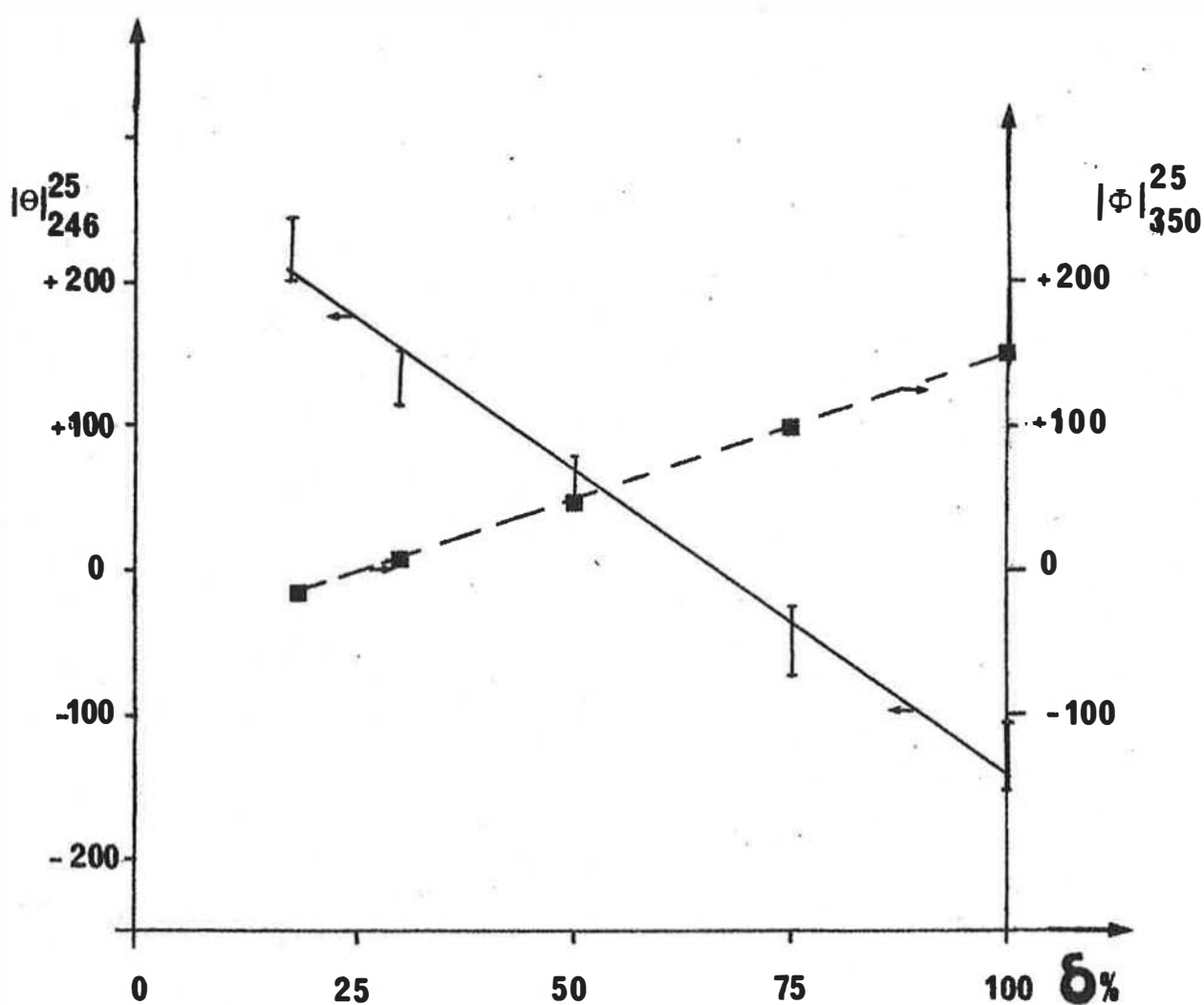


figure 27 : Variations de $[\theta]_{246}^{25}$ et de $[\Phi]_{350}^{25}$ de poly Et-Et,ESA* ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol.

— $[\theta]_{246}^{25}$ - - - $[\Phi]_{350}^{25}$

IV- 3°) Etude des variations des propriétés chiroptiques au cours de la neutralisation des sites amine tertiaire de poly Me-sec But, ESA* 4 et 7 en milieu aqueux et hydro-organique.

Les courbes d'ORD ont été tracées à partir d'une solution aqueuse de poly (+) Me-sec But, ESA* 7 ($C_p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) apparemment homogène et parfaitement transparente dans l'UV.

Les courbes de CD ont été tracées à partir de la solution aqueuse de poly (+) Me-sec But, ESA* 4 qui est légèrement turbide ($D.O. = 0,12$ mesurée par spectro UV à 400nm). Nous avons vérifié que cette turbidité ne modifie pas les courbes de CD en comparant avec le poly (+) Me-sec But, ESA* 7 (sol. transparente) Pour un trajet optique de 0,5 mm, les courbes observées sont pratiquement identiques à la différence du taux de méthylation près.

A) Milieu aqueux :

a) Courbes d'ORD :

La figure 28 représente les courbes d'ORD de poly Me-sec But, ESA* 7 en solution dans l'eau ($C_p = 10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges (neutralisation par HCl N).

Pour $\delta = \tau = 7\%$ la courbe d'ORD est indépendante du contre ion de l'ammonium quaternaire (Cl^- ou OH^-).

Entre 7 et 40% de charges, la courbe d'ORD reste inchangée. Au delà de 40%, la protonation des groupes amine tertiaire provoque une diminution des rotations molaires, sans toutefois provoquer un changement de signe.

Les rotations molaires sont moins élevées pour poly Me-sec But, ESA* 7 que pour poly Et-Et, ESA* 17, bien que la pureté optique du monomère de départ soit certainement plus élevée ($P.O. \approx 95\%$).

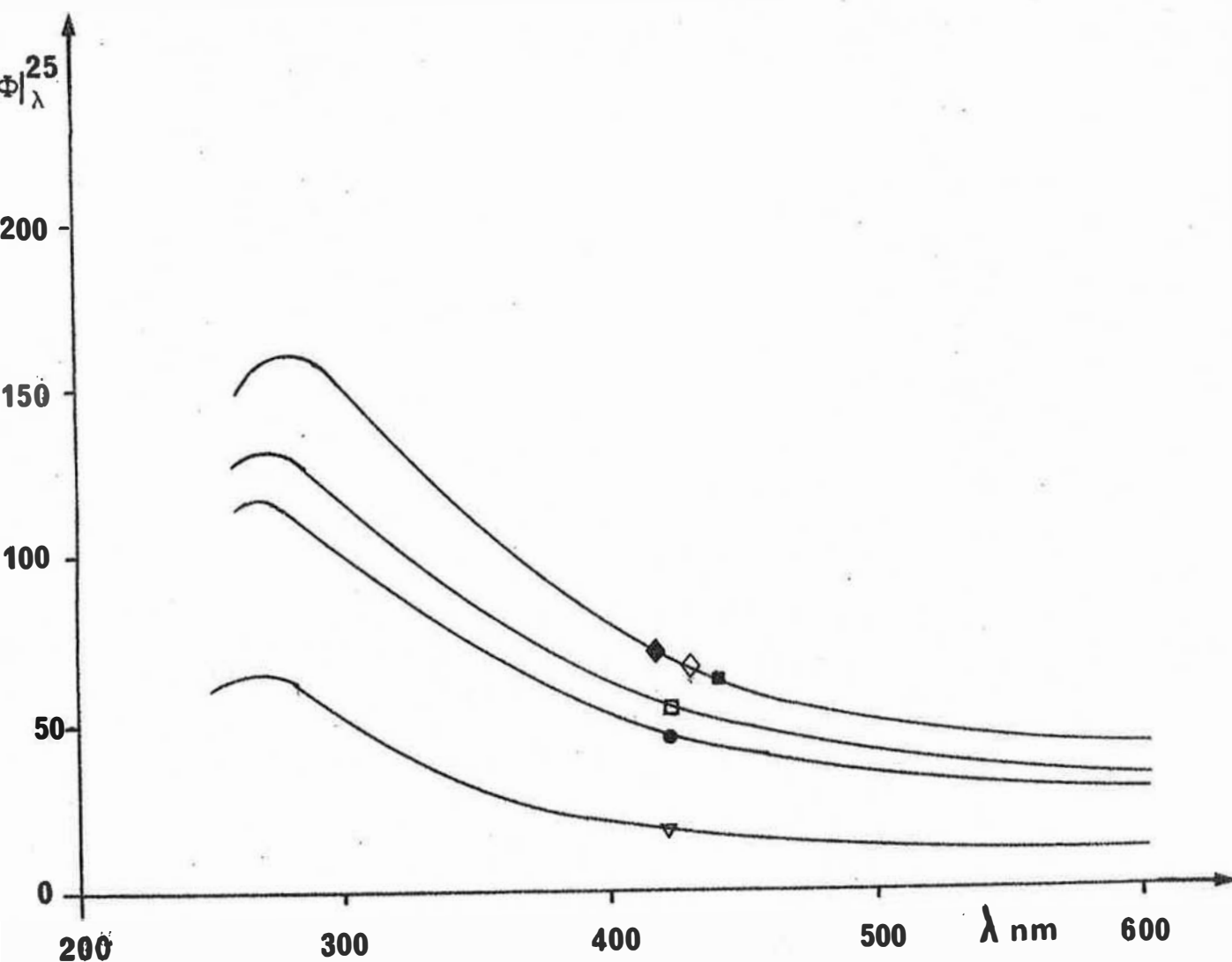


figure 28 : Courbes d'ORD de poly (+) Me-sec But, ESA* 7 ($C_p = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans l'eau à 25°C.

◆—◆—■ $\delta = 7, 20 \text{ et } 40\%$ □—□ $\delta = 60\%$ ●—● $\delta = 75\%$ et ▼—▼ $\delta = 100\%$;

En appliquant l'équation de DRUDE à un terme aux courbes obtenues pour $\delta=7\%$ entre 350 et 600nm, on constate que la forme basique donne une courbe d'ORD complexe. Par contre, pour $\delta=100\%$, la courbe d'ORD est simple.

b) Courbes de CD :

Les courbes de CD du poly (+) Me-sec But,ESA* 4 sont représentées sur la figure 29.

La courbe à $\delta=\tau=4\%$ n'est pas influencée par la nature du contre ion de l'ammonium quaternaire (OH^- ou Cl^-). Elle présente une bande dichroïque négative à $\lambda_1=219\text{nm}$ attribuée, par comparaison avec le cas du polymère non méthylé à la transition électronique optiquement active $n \rightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote (15).

La protonation progressive des groupes amine tertiaire provoque la diminution de cette bande jusqu'à disparition.

La courbe obtenue pour $\delta=100\%$ fait apparaître un effet Cotton de signe négatif à $\lambda_1=233\text{nm}$ (attribué à une transition électronique $n \rightarrow \sigma^*$ du chromophore thioéther (15)) et l'amorce d'une deuxième bande positive dont le maximum est situé à $\lambda_1 < 210\text{nm}$. Dans le cas du polymère non méthylé, cette bande apparaît comme la résultante de deux effets Cotton voisins de signes positifs situés à $\lambda_1=205\text{nm}$ et $\lambda_1=210\text{nm}$. Dans notre cas, ces deux effets Cotton qui sont certainement présents ne se distinguent pas l'un de l'autre.

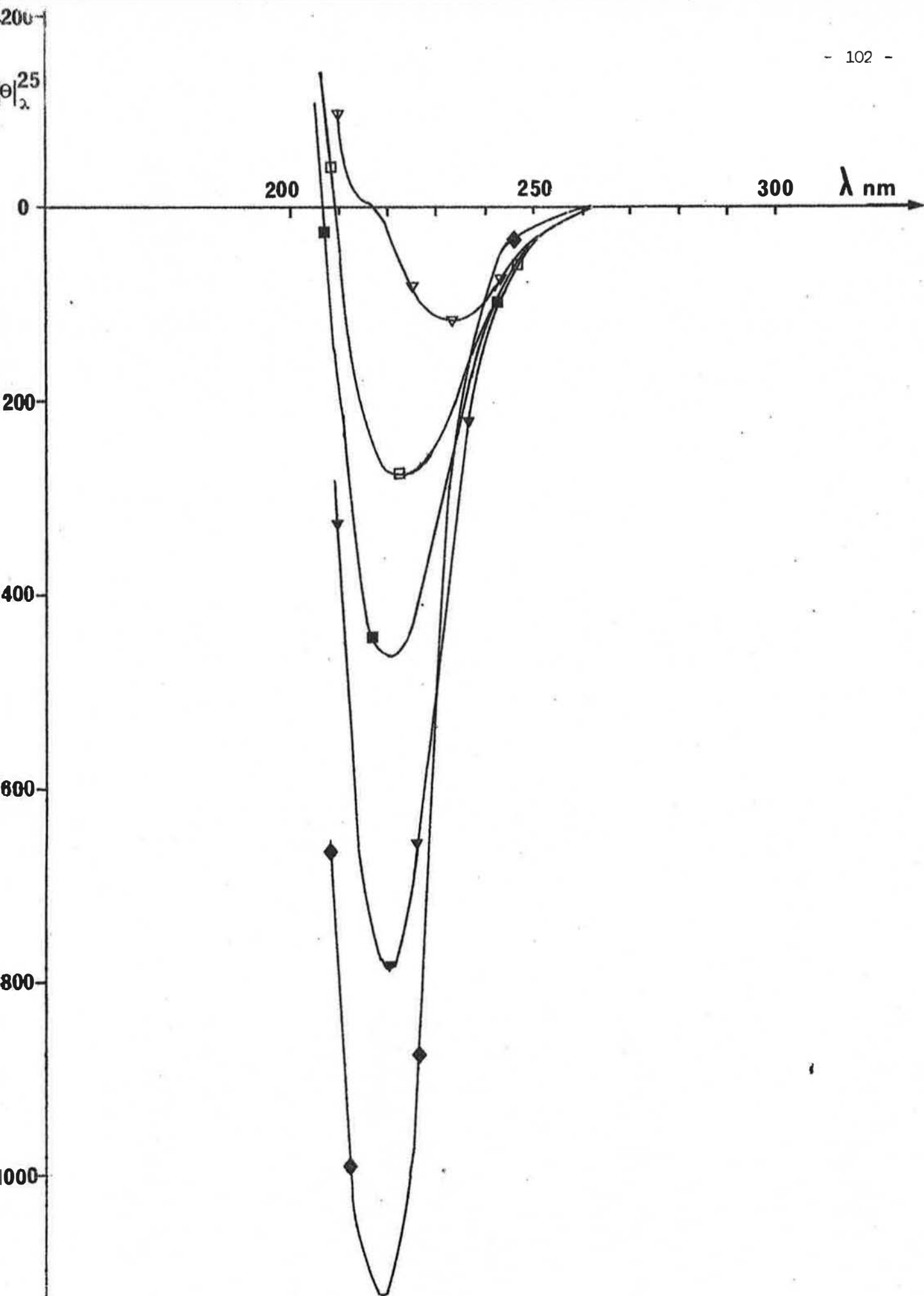


figure 29 : Courbes de CD de poly(+) Me-sec But, ESA*4 ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans l'eau à 25°C.

◆—◆ $\delta = 4\%$ ▼—▼ $\delta = 25\%$ ■—■ $\delta = 50\%$ □—□ $\delta = 60\%$ et ▼—▼ $\delta = 100\%$.

Néanmoins, par analogie avec la polyamine non méthylée, on peut attribuer l'amorce de la bande positive à la manifestation des transitions électroniques optiquement actives du chromophore thioéther (15).

Il est difficile de détailler l'influence de la protonation sur la première transition électronique du chromophore thioéther. En effet, celle-ci n'apparaît nettement que pour la forme chlorhydrate ($\lambda_i = 233\text{nm}$), et n'est pas discernable pour la forme basique ($\delta = 7\%$).

Les variations de $[\Phi]_{350}^{25}$ et $[\theta]_{219}^{25}$ en fonction du pourcentage d'ionisation sont représentées sur la figure 30b. Afin de faciliter la comparaison avec le comportement polyélectrolytique, les variations de la viscosité réduite η_{sp}/c et du pH mesurés dans les mêmes conditions sont portées sur la figure 30a.

On observe un palier de pH et une variation linéaire de la viscosité réduite jusque vers 85% de charges positives. D'après les conclusions du chapitre III, on peut admettre qu'entre $\delta = \delta_c \approx 25\%$ et $\delta = \delta_m \approx 85\%$, il y a deux populations de chaînes macromoléculaires en équilibre tout au long du palier de pH. Dans le cas présent, le pourcentage d'ionisation des globules de polymère est défini par la valeur $\delta_c \approx 25\%$, le pourcentage d'ionisation des macromolécules en solution (pour $\delta_c \leq \delta \leq \delta_m$) par la valeur $\delta_m \approx 80-85\%$.

L'ellipticité molaire mesurée à 219nm, c'est-à-dire au maximum de la bande dichroïque attribuée à la transition électronique $n \rightarrow \sigma^*$ du doublet libre de l'azote varie linéairement en fonction de δ jusqu'à une valeur de δ voisine de 70%. Pour les valeurs de δ supérieures à 70%, la courbe est par contre légèrement incurvée (figure 30b).

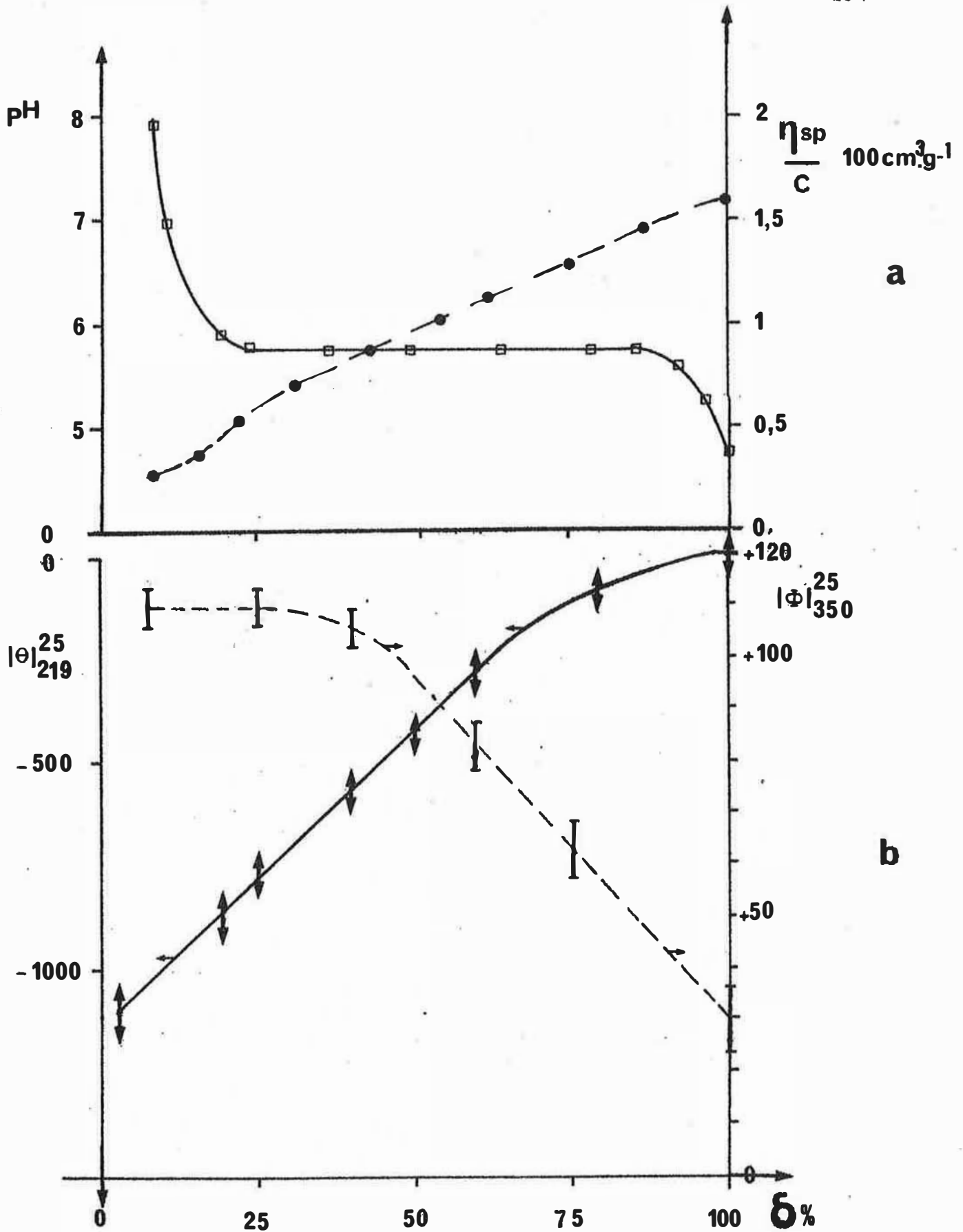


figure 30 : Variations de pH, de viscosité réduite, de $[\theta]_{219}^{25}$ et de $[\Phi]_{350}^{25}$ de poly (+) Me-sec But, ESA ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) dans l'eau à 25°C .

a) : \square — pH \bullet — viscosité réduite
 b) : — $[\theta]_{219}^{25}$ - - - $[\Phi]_{350}^{25}$

La courbe de variation du pouvoir rotatoire molaire mesuré à 350nm, c'est-à-dire en dehors de la zone des effets Cotton, révèle l'existence de deux domaines de variation : le premier correspond aux valeurs de $\delta \leq 25-30\%$ où le pouvoir rotatoire reste constant, le second correspond aux valeurs de $\delta \geq 30-35\%$ où le pouvoir rotatoire décroît linéairement. Entre ces deux domaines, il n'y a pas de cassure nette.

Comparativement aux résultats décrits précédemment pour le polymère poly Et-Et,ESA* 17, les variations de $[\Phi]_{350}^{25}$ et $[\theta]_{219}^{25}$ en fonction de δ apparaissent beaucoup plus complexes.

Afin de distinguer l'influence du comportement polyélectrolytique particulier de nos polybases et, plus spécialement, de l'existence de microphases sur les courbes $[\Phi]_{350}^{25}=f(\delta)$ et $[\theta]_{219}^{25}=f(\delta)$, nous avons effectué la même série d'expériences mais dans un mélange méthanol-eau à 80% de méthanol où les microphases organiques sont déstabilisées.

Les figures 31 et 32 représentent respectivement les courbes d'ORD et de CD de poly(α -Me-sec But,ESA*4 dans un mélange eau-méthanol à 80% de méthanol en fonction de δ . Dans ce milieu solvant, la turbidité observée dans l'eau disparaît (D.O.=0,03 mesurée par spectro UV à 400nm). Les deux faisceaux de courbes sont semblables à ceux obtenus dans l'eau pure (figures 28 et 29).

La figure 33 représente les variations comparées de la viscosité réduite η_{sp}/c , de pH, (figure 33a), de l'ellipticité molaire à 219nm et de la rotation molaire à 350nm (figure 33b) en fonction du pourcentage de charges.

D'après la figure 33a où il n'y a pas de palier de pH et où la viscosité réduite ne varie pas linéairement, on peut conclure, conformément à ce que nous avons démontré chapitre III, que les microphases organiques ont disparu et que toutes les macromolécules se protonent simultanément et d'une manière progressive. Dans ces conditions, on constate que :

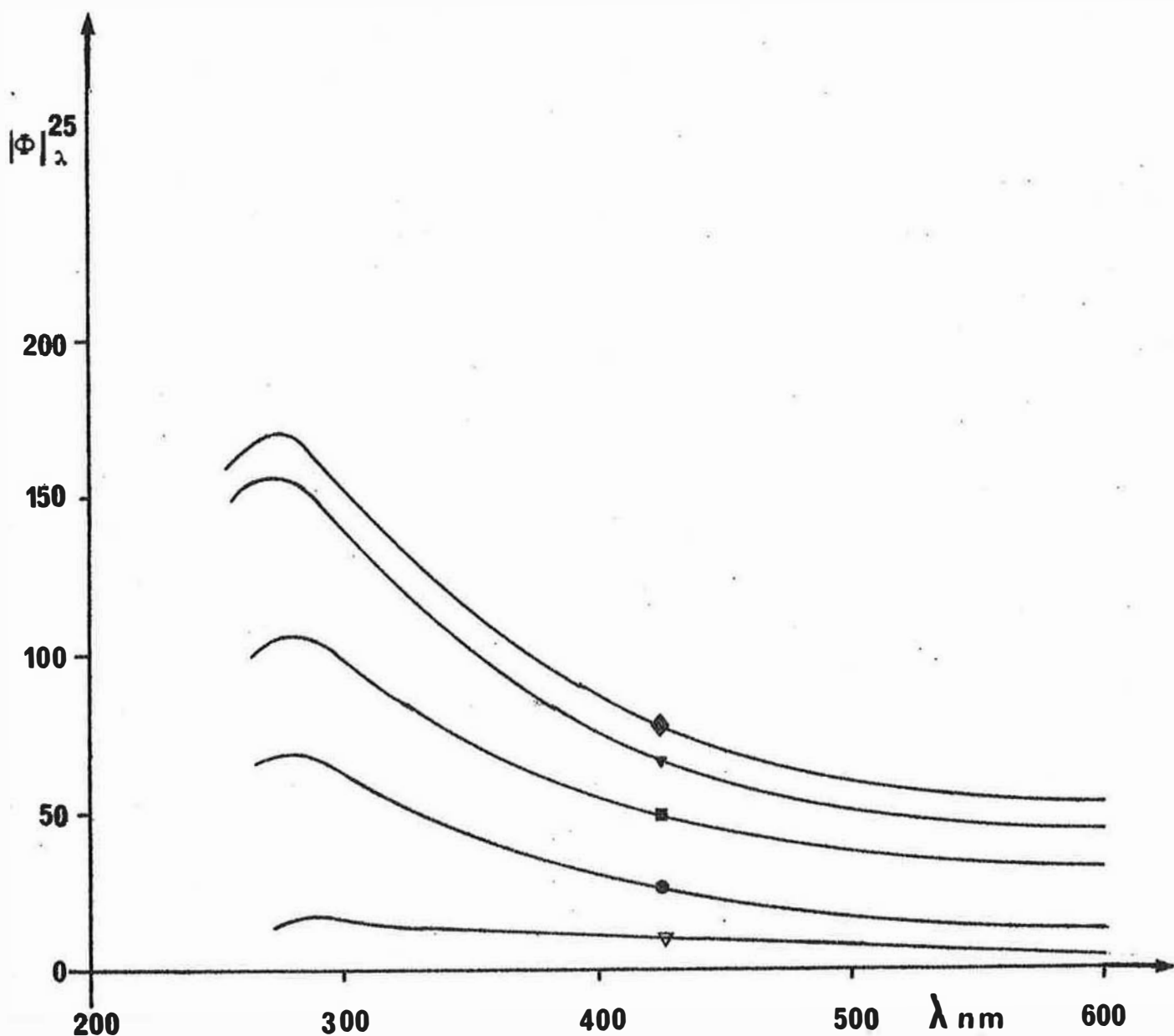


figure 31 : Courbes d'ORD de poly(+) Me-sec But, ESA 4 ($C_p = 1.10^{-2} M.l^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol.

◆—◆ $\delta = 4\%$ ▼—▼ $\delta = 25\%$ ■—■ $\delta = 50\%$ ●—● $\delta = 75\%$ et ▼—▼ $\delta = 100\%$.

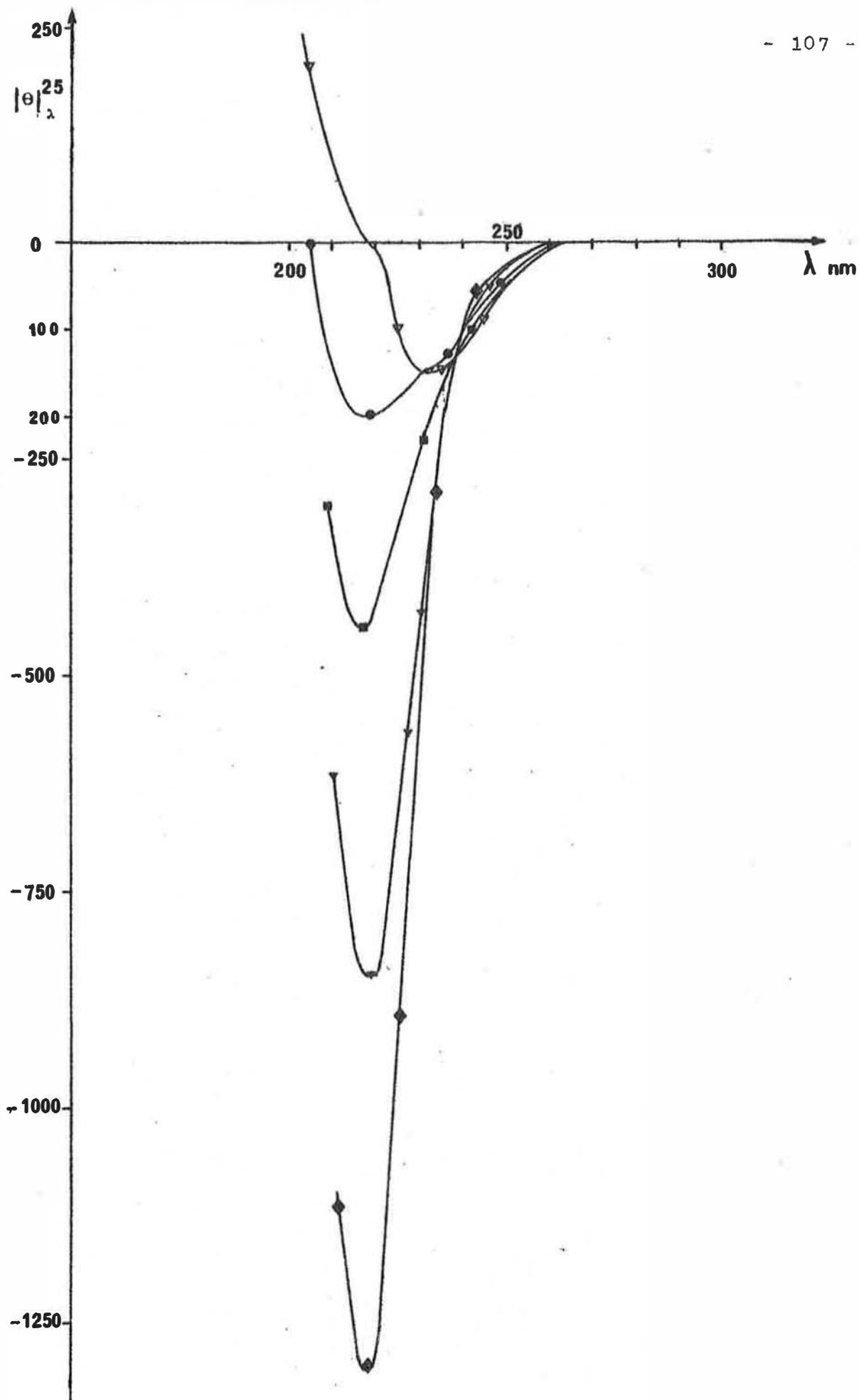


figure 32 : Courbes de CD de poly(+) Me-sec But, ESA 4 ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol

◆—◆ $\delta = 4\%$ ▼—▼ $\delta = 25\%$ ■—■ $\delta = 50\%$ ●—● $\delta = 75\%$ et ▼—▼ $\delta = 100\%$.

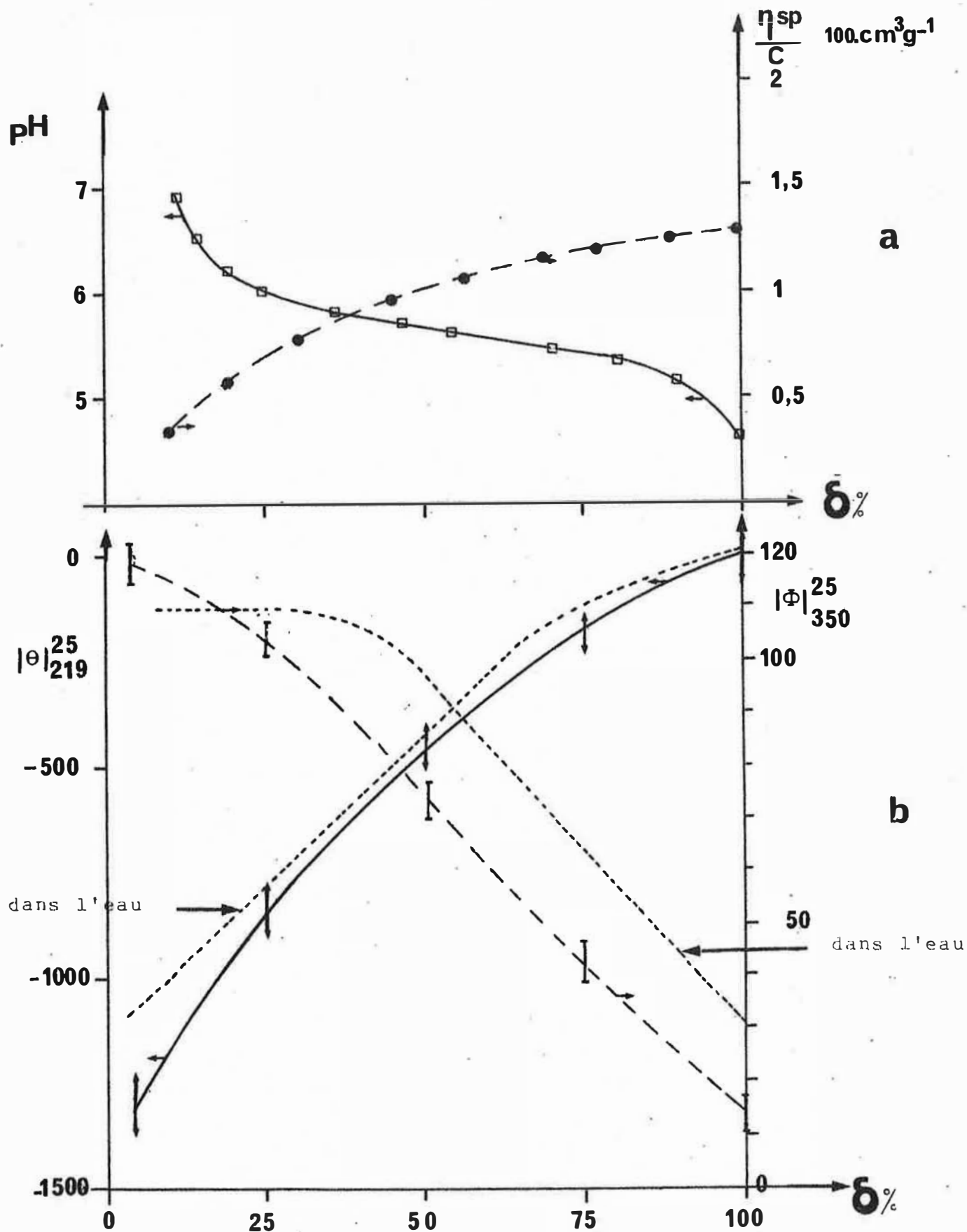


figure 33 : Variations de pH, de la viscosité réduite, de $[\theta]_{219}^{25}$ et de $[\Phi]_{350}^{25}$ de poly(+) Me-sec But,ESA ($C_p = 1.10^{-2} \text{ M.l}^{-1}$) en fonction du pourcentage de charges dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol.

a) : \square — pH \bullet — — — — — viscosité réduite
b) : — $[\theta]_{219}^{25}$ — — — — — $[\Phi]_{350}^{25}$.

- la courbe de variation de $[\theta]_{219}^{25}$ en fonction de δ est incurvée dans tout le domaine de δ .

- la courbe de variation de $[\Phi]_{350}^{25}$ en fonction de δ n'est pas linéaire, toutefois, elle ne présente pas les deux domaines distincts observés dans l'eau (figure 30b).

Mise à part la non-linéarité des courbes de la figure 33b que nous discuterons ultérieurement, on peut conclure que les particularités des courbes de la figure 30b sont liées à l'existence de microphases organiques.

Dans le cas d'un équilibre entre deux populations de macromolécules parfaitement définies, nous avons expliqué précédemment qu'on doit observer une variation linéaire de l'activité optique dans la zone du palier de pH (additivité des pouvoirs rotatoires molaires partiels et des ellipticités molaires partielles dûs aux deux espèces). C'est apparemment ce qu'on observe dans la zone $\delta \geq 35\%$ pour la courbe $[\Phi]_{350}^{25} = f(\delta)$ et dans la zone $7 \leq \delta \leq 75-80\%$ pour la courbe $[\theta]_{219}^{25} = f(\delta)$. Il est néanmoins surprenant que les zones où il n'y a pas de changement de pente ne coïncident pas.

Pour tenter d'expliquer ce désaccord, il faut noter que l'ellipticité molaire à 219nm dépend d'une transition électronique précise directement soumise à la protonation, tandis que le pouvoir rotatoire à 350nm dépend de toutes les transitions électroniques et surtout des transitions électroniques situées dans l'UV inaccessible. Ce point a été discuté en détail pour le poly Me-sec But, ESA non méthylé (15). D'autre part, les phénomènes mis en évidence par ORD et par CD bien que résultant du changement d'ionisation, n'y sont pas reliés de la même manière. Par CD à 219nm nous observons directement la modification du chromophore amine tertiaire par la protonation tandis que par ORD nous observons seulement les conséquences de cette protonation sur les autres chromophores par l'intermédiaire des changements de conformations locales et du milieu solvant environnant. Ceci rend compte de la plus grande sensibilité de la courbe $[\Phi]_{350}^{25} = f(\delta)$ au changement de solvant (eau \rightarrow eau-méthanol) par rapport à la courbe $[\theta]_{219}^{25} = f(\delta)$ et peut expliquer la plus grande influence des microphases organiques que l'on peut assimiler à un milieu solvant différent.

Dans ces conditions, on peut expliquer au moins qualitativement l'allure des courbes $[\Phi]_{350}^{25} = f(\delta)$ et $[\theta]_{219}^{25} = f(\delta)$.

Pour la courbe de variation de $[\Phi]_{350}^{25}$ obtenue dans l'eau pure (figure 30b), le domaine $7 \leq \delta \leq 25-30\%$ dans lequel le pouvoir rotatoire reste pratiquement constant, correspond selon notre interprétation du comportement polyélectrolytique à la protonation en surface des globules de polymère. En fait, si le pouvoir rotatoire à 350nm et d'une manière plus générale la courbe ORD entre 270 nm et 600 nm ne changent apparemment pas dans ce domaine de δ , on ne peut conclure à l'absence d'effet de la protonation sur l'activité optique globale. En effet, d'après la figure 29, la bande CD à 219nm qui contribue à l'activité optique globale, décroît nettement lorsque le pourcentage d'ionisation passe de 7 à 20%. A cette décroissance d'une contribution négative, il devrait correspondre une augmentation des pouvoirs rotatoires par rapport à celui observé à $\delta = 7\%$ si les contributions des autres transitions électroniques optiquement actives restaient constantes. Pour expliquer l'invariance apparente du pouvoir rotatoire global dans le domaine $7 \leq \delta \leq 30-35\%$, il faut admettre que les contributions dues aux autres transitions électroniques tendent à diminuer le pouvoir rotatoire global et compenser ainsi les variations dues à la transition à 219nm.

Finalement, on peut conclure que la protonation des groupes amine tertiaire situés à l'interface globule-eau provoque une variation des effets Cotton autres que celui à 219nm plus faible que celle qui se produit lorsque la macromolécule est en solution. Compte-tenu du fait que les centres asymétriques sont dans les chaînes latérales, on peut penser que la différence est liée au comportement de ces dernières, sans pouvoir, dans l'état actuel des connaissances, le détailler de manière plus précise. Cette interprétation semble en accord avec l'absence d'effets semblables pour poly Et-Et, ESA* 17. En effet, il a été montré précédemment (15) que l'activité optique de la polyamine correspondante non méthylée dépend principalement des effets Cotton accessibles lorsqu'elle est sous forme amine libre.

Il est donc normal qu'il y ait une bonne concordance dans ce cas entre les courbes $[\Phi]_{350}^{25}=f(\delta)$ et $[\theta]_{219}^{25}=f(\delta)$ toutes deux linéaires (figure 27b). Il faut toutefois noter que la différence de comportement entre poly Et-Et,ESA* 17 et poly Me-sec But,ESA 4 ou 7 pourrait aussi être due à la différence des taux de méthylation, et à ses éventuelles conséquences secondaires sur les globules.

Dans le domaine $35\% \leq \delta \leq 80-85\%$, il existe deux populations de chaînes macromoléculaires qui contribuent chacune à l'activité optique globale de la solution, de la même manière additive que pour poly Et-Et,ESA* 17 ($C[\Phi]_{\text{obs}} = C_g[\Phi_g] + C_s[\Phi_s]$) ce qui est en accord avec la linéarité de la courbe $[\Phi]_{350}^{25}=f(\delta)$. Au delà de 80-85% où il n'y a plus que des macromolécules en solution, l'activité optique varie linéairement en fonction de δ d'une manière analogue à ce qu'on observe en milieu hydro-organique (comparaison entre les figures 30b et 33b).

La comparaison des courbes $[\theta]_{219}^{25}=f(\delta)$ des figures 30b et 33b confirme le comportement particulier des chromophores au cours de la protonation des macromolécules recroquevillées sur elles mêmes. En effet, la courbe obtenue en présence de méthanol coupe la courbe obtenue dans l'eau aux environs de 20-25%, l'addition de méthanol, qui déstabilise les microphases organiques, provoque une augmentation relative des pouvoirs rotatoires molaires, tandis qu'au delà de $\delta \approx 20-25\%$, elle les diminue.

Pour la courbe de variation $[\theta]_{219}^{25}=f(\delta)$ obtenue dans l'eau (figure 30b) le domaine $4\% \leq \delta \leq 70-75\%$ correspond à une variation linéaire de l'ellipticité molaire. Ce domaine peut être divisé en deux zones. D'une part, la zone $4\% \leq \delta \leq 25\%$ qui rend compte de la protonation des sites amine tertiaire situés à l'interface globule-eau, et d'autre part, la zone $25\% \leq \delta \leq 70-75\%$ où la présence de deux entités optiquement actives est en accord avec l'additivité des contributions partielles ($C[\theta]_{\text{obs}} = C_g[\theta_g] + C_s[\theta_s]$). Dans le domaine $\delta > 70-75\%$, où il n'y a plus que des macromolécules en solution, on retrouve une variation non-linéaire tout à fait semblable à celle observée dans le milieu hydro-organique.

Le fait que dans le milieu eau-méthanol où la protonation du poly Me-sec But, ESA* 7 se fait normalement, les courbes $[\Phi]_{350}^{25} = f(\delta)$ et $[\theta]_{219}^{25} = f(\delta)$ ne sont pas linéaires relève d'un phénomène quasi-général pour les polymères optiquement actifs qui subissent une modification chimique progressive : la variation de la contribution partielle d'une unité monomère donnée à l'activité optique globale en fonction de la nature de ses plus proches voisins. Dans ces conditions, on est en présence de plus de deux entités optiquement actives en proportion variable selon l'avancement de la modification chimique. Par conséquent, il est parfaitement logique de ne pas observer une variation linéaire qui implique l'intervention de deux entités seulement (les unités monomères prises dans les deux homopolymères extrêmes). Ce point a été discuté en détail dans le cas des copolymères acide acrylique-N-méthyl-N-sec Butyl acrylamide de compositions variables (68). De ce point de vue, les poly Et-Et, ESA apparaissent comme une des exceptions qui sont en petit nombre parmi les nombreux exemples dont nous disposons.

IV - 4°) Conclusion

L'influence de la protonation des groupes amine tertiaire sur les propriétés chiroptiques de poly Et-Et, ESA* 17 et de poly Me-sec But, ESA* 4 et 7 a été étudiée en milieu aqueux et hydro-organique à l'aide des spectres ORD et CD.

Pour poly Et-Et, ESA* 17 en milieu aqueux, l'ionisation progressive des groupes amine tertiaire se traduit par une variation linéaire de $[\Phi]_{350}^{25}$ et $[\theta]_{244}^{25}$ en fonction du pourcentage de charges. En milieu eau-méthanol à 80% de méthanol, les variations des propriétés chiroptiques en fonction du pourcentage de charges sont pratiquement les mêmes que celles observées dans l'eau.

Ces résultats montrent que la réaction de protonation est le facteur principal qui affecte l'activité optique. Les modifications de conformations désordonnées liées au travail polyélectrolytique et l'existence de deux populations de chaînes macromoléculaires (globules et macromolécules étirées) dans une

partie du domaine de protonation des groupes amine tertiaire sont sans effet notable sur les propriétés chiroptiques.

Pour poly (+) Me-sec But, ESA* 4 et 7 en milieu aqueux, la présence de microphases organiques stabilisées par les charges permanentes se matérialise uniquement au niveau de la courbe de variation de pouvoir rotatoire à 350nm en fonction du pourcentage de charges par une zone où la valeur de la rotation molaire reste sensiblement constante pour $7 \leq \delta \leq 25-30\%$. Les microphases organiques ne se manifestent pas sur la courbe $[\theta]_{219}^{25} = f(\delta)$. La relation entre l'allure de la courbe $[\phi]_{350}^{25} = f(\delta)$ et l'existence des microphases est confirmée par le fait qu'en milieu hydro-organique on n'observe pas de zone de rotations molaires constantes.

Mise à part la zone $7\% \leq \delta \leq 25-30\%$ de la courbe $[\phi]_{350}^{25} = f(\delta)$; le reste de cette courbe et la variation de $[\theta]_{219}^{25} = f(\delta)$ sont en accord avec l'existence de deux populations de chaînes macromoléculaires dans une partie du domaine de protonation des groupes amine tertiaire, et avec l'influence prédominante de cette réaction chimique par rapport aux variations de conformations macromoléculaires.

La différence de comportement entre poly Et-Et, ESA* 17 et poly Me-sec But, ESA* 4 et 7 a été attribuée à la présence pour ce dernier des centres asymétriques dans les chaînes latérales et discutée en fonction des influences relatives des effets Cotton accessibles et inaccessibles sur les pouvoirs rotatoires mesurés dans le visible.

Dans l'état actuel des connaissances, cette discussion est purement hypothétique. Pour en tester la valeur, il sera nécessaire d'étudier une série de copolymères optiquement actifs allant si possible jusqu'à des taux de méthylation élevés, de déterminer l'influence de facteurs tels que la concentration, la température et enfin d'essayer de caractériser d'une manière plus précise la nature exacte des microphases organiques, la disposition des segments macromoléculaires et des chaînes latérales à l'interface avec le solvant.

CONCLUSIONS GENERALES

L'objectif de ce travail était de méthyler partiellement les polyamines du type poly [thio(N-R₁-N-R₂aminométhyl)-1 éthylène] optiquement actives pour les rendre solubles dans l'eau afin d'étudier l'influence de la protonation des sites amine tertiaire résiduels sur le comportement polyélectrolytique et sur l'activité optique des copolymères ainsi obtenus.

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction de méthylation par divers agents méthylants, sur la polyamine optiquement inactive la plus simple de la série (R₁=R₂=C₂H₅).

Les différents copolymères obtenus ont été caractérisés par les méthodes classiques (IR, ¹H RMN, dosages potentiométrique et viscosimétrique réalisés à partir des deux formes possibles pour ces composés (acide et basique).

Seuls les dosages potentiométriques des solutions aqueuses des différents copolymères mis sous forme basiques ont permis de déterminer avec précision le pourcentage de quaternisation.

Une analyse de la viscosité réduite des solutions aqueuses des différents copolymères a permis de mettre en évidence une réaction de dégradation de la chaîne polythioéther de ces composés. Pour des pourcentages de quaternisation élevés ($\tau > 50\%$) elle conduit à la formation de sous-produits de bas poids moléculaires, sans intérêt pour les études entreprises dans ce travail.

L'utilisation d'un polymère "modèle" (le polysulfure de propylène) a permis de mettre en évidence l'action dégradante de l'iodure de méthyle. La dégradation procède probablement selon un mécanisme comparable à celui décrit par GOETHALS pour la dépolymérisation cationique du PSP par le tétrafluoroborate de triéthylxonium.

Pour pallier aux conséquences de la réaction de dégradation parallèle à la réaction de méthylation, nous avons défini des conditions optimales de quaternisation. Ces conditions

ont été appliquées à la synthèse de polyamines racémiques et optiquement actives partiellement méthylées de poids moléculaires suffisamment élevés pour permettre les études physico-chimiques envisagées.

La méthylation partielle des poly [thio(N-R₁-N-R₂amino-méthyl)-1 éthylènes] racémiques et optiquement actifs a été réalisée dans un mélange méthanol-benzène (R₁=R₂=C₂H₅) et dans le méthanol pur (R₁=CH₃, R₂= $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$) par le sulfate de diméthyle sur des polymères ayant des masses moléculaires aussi élevées que possible. Les copolymères obtenus ont été dialysés dynamiquement contre du méthanol.

Le comportement en milieu aqueux des poly [thio (N-R₁-N-R₂ aminométhyl)-1 éthylènes] partiellement méthylés au cours de la neutralisation des fonctions basiques fortes (ammonium quaternaire) et faibles (amine tertiaire) a été étudié par potentiométrie et viscosimétrie. Les effets de la concentration en polymère et de la force ionique sur les courbes de titrages potentiométriques et viscosimétriques ont été analysées en détail dans le cas particulier des polymères partiellement méthylés de la série poly Et-Et,ESA.

Le comportement polyélectrolytique des copolymères en solution aqueuse, au cours de la protonation des groupes amine tertiaire, dépend principalement du pourcentage de méthylation. Pour les faibles taux de quaternisation, ce comportement est particulier, et directement lié à la présence sur les macromolécules de charges permanentes en faible proportion.

Pour les copolymères poly Et-Et,ESA 17 et 22, et poly (-) Me-sec But, ESA* 6 et 20, l'existence en milieu apparemment homogène d'un palier de pH analogue aux paliers de pH liés à la précipitation des polyamines non méthylées a été interprétée comme résultant de la présence de microphases organiques constituées de macromolécules pelotonnées sous forme de globules stabilisés par les charges permanentes à l'interface avec l'eau.

Le palier de pH résulte de l'existence de deux populations de chaînes macromoléculaires:

*Population de chaînes macromoléculaires "A" dans une conformation très compacte, formant des globules, dans lesquels une grande partie des fonctions amine tertiaire sont masquées (diminution de leur réactivité vis à vis de la protonation, par inclusion au sein des globules, ce qui est analogue à un isolement par précipitation).

*Population de chaînes macromoléculaires "B" provenant de globules éclatés, sous l'effet de l'augmentation de la densité de charge par protonation.

Les deux populations de macromolécules sont en équilibre par l'intermédiaire d'un degré de protonation critique commun à toutes les chaînes en solution, et dépendant du taux de quaternisation, et, de la nature des substituants des groupes amine tertiaire. La réaction de protonation se fait macromolécule par macromolécule, jusqu'à ce degré de protonation limite. Lorsque toutes les chaînes ont atteint ce degré de protonation critique, la protonation se poursuit de manière normale.

Sur la base du comportement de poly Et-Et,ESA 48 on peut dire que pour les copolymères à taux de méthylation élevés, la réaction de protonation des groupes amine tertiaire se fait d'une manière normale, c'est à dire qu'on protone progressivement l'ensemble des chaînes macromoléculaires, dont le degré d'ionisation passe de $\delta = \tau = 48\%$ à $\delta = 100\%$.

Sur la base du comportement de poly Et-Et,ESA 35, on peut dire que pour des taux de méthylation intermédiaires, il n'y a pas de microphases organiques (absence de palier de pH), mais probablement un état compact non globulaire, comparable à ceux qui ont été décrits pour les polyacides porteurs de groupes hydrophobes.

L'existence des microphases a été démontrée par comparaison des courbes de titrages potentiométrique et viscosimétrique dans l'eau et dans des mélanges eau-méthanol où le solvant organique déstabilise les globules et rend, par conséquent accessibles tous les groupes amine tertiaire portés par la macromolécule.

La variation des propriétés chiroptiques au cours de la protonation des groupes amine tertiaire a été étudiée dans l'eau et dans le mélange eau-méthanol à 80% de méthanol pour deux polymères optiquement actifs. L'un a les centres chiraux placés dans la chaîne principale (poly Et-Et, ESA* 17) et l'autre a les centres chiraux placés dans les chaînes latérales (poly Me-sec But, ESA* 4 et 7).

Dans le cas de poly Et-Et, ESA* 17, la réaction de protonation des groupes amine tertiaire est le facteur principal qui affecte les variations des propriétés chiroptiques. Les modifications de conformations désordonnées liées au travail polyélectrolytique et l'existence de deux populations de chaînes macromoléculaires (globules et macromolécules étirées) sont sans effets notables sur ces variations.

Dans le cas de poly Me-sec But, ESA* 4 et 7, la présence de microphases organiques se matérialise uniquement au niveau de la courbe de variation de pouvoir rotatoire à 350nm en fonction du pourcentage d'ionisation, par une zone où la valeur de la rotation molaire reste constante. D'une manière plus générale, les courbes obtenues sont en accord avec l'existence de deux populations de chaînes macromoléculaires dans une partie du domaine de protonation des groupes amine tertiaire, et avec l'influence prédominante de cette réaction chimique sur les propriétés chiroptiques par rapport aux variations de conformations macromoléculaires.

La différence de comportement entre poly Et-Et,ESA* 17 et poly Me-sec But,ESA* 4 et 7 a été attribuée à la présence pour ce dernier des centres asymétriques dans les chaînes latérales, et discutée en fonction des influences relatives des effets Cotton accessibles et inaccessibles sur les pouvoirs rotatoires mesurés dans le visible.

Que ce soit pour le comportement polyélectrolytique, ou pour les variations des propriétés chiroptiques, l'interprétation des phénomènes relativement nouveaux observés au cours de ce travail nécessitera des recherches complémentaires en vue d'identifier plus précisément les microphases organiques (dimension-structure). Ces données ne pourront être obtenues que par des analyses analogues à celles que l'on fait pour étudier le comportement des polysavons(21)(22)(23). Il sera également très important de retrouver des résultats semblables sur d'autres types de polyamines faibles partiellement méthylées afin de déterminer si les phénomènes mis en évidence au cours de ce travail sont généraux, et d'élaborer une interprétation plus théorique qui fera nécessairement intervenir les caractéristiques des globules et les propriétés de polyélectrolytes des macromolécules protonées.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- SYNTHÈSE DES MONOMÈRES RACÉMIQUES ET OPTIQUEMENT ACTIFS

1) N-N-diéthyl-N-(oxirannyl-2-méthyl) amine ou Et-Et,EOA

A 200g d'épichlorhydrine (2,16 moles) et 3g d'eau placés sous agitation dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant à reflux, on ajoute goutte à goutte (6 à 8 heures) 157,6g de diéthylamine (2,16 moles) de façon telle que la température soit maintenue entre 28°C et 30°C. L'addition terminée, le mélange est agité avec 3 moles de soude (solution aqueuse à 35%) pendant 1 heure. L'époxyamine se sépare. Le mélange est maintenu à 30°C par refroidissement. Après filtration du chlorure de sodium précipité et décantation du filtrat, la couche supérieure est agitée avec 100 cm³ d'une solution aqueuse de potasse à 50%. L'époxyamine surnageante est séparée et séchée sur Na₂SO₄ anhydre.

Après distillation sous pression réduite, sur hydrure de calcium et pastilles de potasse pour éviter toute carbonatation, on recueille 130g d'Et-Et,EOA.

$$E_b / 4\text{mm} = 36^\circ \quad \text{Rdt} = 45\%$$

1') N-N-diéthyl-N-(thiirannyl-2-méthyl) amine ou Et-Et,ESA

A une solution contenant 97g de thiocyanate de potassium (1 mole) dans 300 cm³ d'un mélange eau-éthanol (50/50), on ajoute goutte à goutte 129g d'Et-Et,EOA sous bonne agitation. L'agitation est maintenue 24h à la température ambiante. La phase supérieure est séparée, et agitée de nouveau avec une solution contenant 25g de KSCN dans 100 cm³ d'un mélange H₂O-C₂H₅OH (50/50) pendant 1 heure. La phase organique est extraite au chloroforme et la solution est séchée sur Na₂SO₄ anhydre. Le chloroforme est ensuite évaporé, et l'amine distillée sur CaH₂ et pastilles de KOH.

On recueille 75g de Et-Et,ESA

$$E_b / 3\text{mm} = 43-44^\circ\text{C} \quad \text{Rdt} = 50\%$$

2) N-sec-butyl-N-méthyl-N-(oxirannyl-2-méthyl) amine ou Me-sec But, EOA :

Le procédé est le même que celui décrit pour 1'Et-Et,EOA.

A partir de 44g de (\pm) N-méthyl méthyl-1 propylamine (0,5 mole) on obtient 24g de Me-sec But,EOA.

$$E_b / 3\text{mm} = 39-40^\circ\text{C} \quad \text{Rdt} = 33\%$$

2') N-sec-butyl-N-méthyl-N-(thiirannyl-2-méthyl) amine ou Me-sec But,ESA.

On utilise le même procédé que pour 1'Et-Et,ESA. A partir de 24g de Me-sec But,EOA (0,75 mole), on obtient 13,5g de Me-sec But,ESA.

$$E_b / 3\text{mm} = 52-54^\circ\text{C} \quad \text{Rdt} = 50\%$$

3) Préparation de l'amine secondaire racémique et optiquement active (\pm) N-méthyl méthyl-1 propylamine

a) Dédoublément de la (\pm) méthyl-1 propylamine:

A 1500g d'acide D tartrique (10 moles) dissouts dans 3,8 l d'eau, on ajoute goutte à goutte 750g (10 moles) de méthyl-1 propylamine racémique, en maintenant la température au-dessous de 60°C.

A la fin de l'addition, on ajoute environ 200 ml d'acide acétique glacial. A la première cristallisation, on recueille environ 950g de D tartrate de (S) méthyl-1 propylamine qui sont redissouts dans 1,6 litres d'eau additionnée de 5% d'acide acétique.

Trois recristallisations successives suffisent pour obtenir 80g de (S) méthyl-1 propylamine optiquement pure après régénération par KOH à partir du D tartrate isolé:

$$E_b/760\text{mm} = 63^\circ\text{C} \quad \text{Rdt} = 15\% \text{ à partir de l'amine racémique}$$

b) Méthylation de l'amine primaire méthyl-1 propylamine optiquement active ou racémique :

A une mole d'amine, on ajoute goutte à goutte 110g (1 mole en léger excès) d'aldéhyde benzoïque. La température s'élève au fur et à mesure de l'addition et le milieu réactionnel se trouble.

On ajoute ensuite 100 ml d'éther sulfurique. La phase aqueuse est décantée et séparée, la couche éthérée est séchée sur du chlorure de calcium pendant la nuit.

On évapore l'éther. A l'imine formée, additionnée de 5g d'acétate d'éthyle, on ajoute goutte à goutte 135g de sulfate de méthyle (1 mole en léger excès) préalablement neutralisé par Na_2CO_3 pour éviter l'hydrolyse de la benzaldimine.

La température monte rapidement, on la maintient vers 70°C . Après addition complète, le mélange est agité pendant 1 heure, puis laissé reposer pendant la nuit.

75 ml d'eau sont ensuite ajoutés à l'huile jaune clair, jusqu'à hydrolyse totale. L'aldéhyde benzoïque se sépare et après vérification de l'acidité du mélange aqueux, il est entraîné à la vapeur.

On ajoute à la solution restante et froide 360g d'une solution de soude à 30% en maintenant la température au-dessous de 30°C .

L'amine est décantée, séchée et distillée sur pastilles de potasse. Le rendement est d'environ 70%.

II- POLYMERISATION

1) Réactifs

a) Solvants :

Le benzène et le toluène sont distillés sur sodium et sous atmosphère d'azote.

b) Amorceur :

Le diéthyl zinc (en solution à 25% dans l'heptane) titré par complexométrie par l'EDTA (69) a été utilisé sans autre opération.

2) Réaction de polymérisation

a) Amorçage par les systèmes organo-métallique modifiés :

Les différents monomères sont polymérisés, sous atmosphère d'azote, en tube scellé.

L'introduction des réactifs est faite dans l'ordre suivant : solvant - cocatalyseur - catalyseur (toluène-MeOH-ZnEt₂).

Le mélange est ensuite agité pendant 2 h, à la température ambiante, le monomère est alors introduit.

L'agitation est maintenue pendant toute la durée de la polymérisation.

La polymérisation stéréosélective du monomère Et-Et,ESA par le système ZnEt₂ -diméthyl-3,3 butanediol-1,2 (1-1,2) a été réalisée au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de PARIS VI (Professeur Mr. P. SIGWALT, par Mr. N. SPASSKY). Le processus des opérations est identique à celui décrit plus haut, mais les réactifs sont introduits sous vide poussé par le système "break-seal". La polymérisation est faite en masse, sous agitation et sous vide ($P = 10^{-6}$ mm Hg).

b) Polymérisation sur film de sodium

Le film de sodium est préparé par distillation sous vide ($P = 10^{-6}$ mm Hg) du sodium métallique. Le monomère est introduit sous vide par le système "break-seal" puis distillé vers le film de sodium préalablement refroidi dans l'azote liquide.

La polymérisation a été réalisée sous vide, à température ambiante.

3) Récupération des polymères

a) Polymérisé par le système diéthylzinc-alcool:

A la fin de la polymérisation, le mélange est additionné par un volume équivalent de benzène puis précipité par 3 volumes de méthanol contenant 2 cm^3 de KOH 1M.

Le polymère précipité est ensuite redissout dans le benzène ; l'amorceur hydrolysé par KOH se présente sous la forme d'hydroxyde de zinc. Il est séparé par centrifugation.

Après trois cycles de purification, la solution benzénique est liophylisée.

b) Polymérisé sur sodium:

A la fin de la polymérisation, le mélange est dissout dans un volume équivalent de benzène, puis le polymère est précipité par trois volumes de méthanol.

Après trois cycles de purification, le polymère est récupéré sous forme polyamine.

Les poly N-R₁ - N-R₂,ESA sont transformés en chlorhydrates de polyamines par action de HCl gazeux et sec dans les solutions benzéniques de polyamines. Les précipités blancs de polychlorhydrates sont filtrés, lavés à l'éther diéthylique anhydre et séchés sous vide à 65°C - 70°C pendant 24 h.

III- REACTIONS DE METHYLATION

1) Réactifs

a) Solvants :

Le benzène a été distillé sur sodium et sous atmosphère d'azote.

Le méthanol a été distillé sur magnésium et sous atmosphère d'azote.

b) Agents méthylants :

L'iodure de méthyle a été distillé sous atmosphère d'azote, à pression atmosphérique.

Le bromure de méthyle a été directement dissout dans le benzène.

Le sulfate de diméthyle a été neutralisé par Na_2CO_3 puis distillé sous vide, sous atmosphère d'azote.

2) Réaction de méthylation

a) Poly Et-Et,ESA en solution benzénique par l'iodure de méthyle, le bromure de méthyle et le sulfate de diméthyle :

Le chlorhydrate de polyamine est transformé en polyamine libre par action d'une solution aqueuse de soude, puis purifié à l'aide du couple solvant-non solvant (benzène-méthanol). Le polymère est dissout dans la quantité adéquate de benzène, on ajoute alors l'agent méthylant. La réaction se fait à température ambiante, sous agitation constante.

b) Poly N-R₁-N-R₂,ESA en solution méthanol-(benzène) par le sulfate de diméthyle :

Le polymère sous forme chlorhydrate de polyamine est dissout dans le méthanol anhydre ($C_p = 1,6 \text{ M.dm}^{-3}$ et 2 M.dm^{-3}).

La déprotonation partielle est réalisée par adjonction d'une solution méthanolique titrée de méthylate de sodium. Les quantités adéquates de benzène et de sulfate de diméthyle sont ajoutées. La réaction de méthylation se fait à température ambiante, en tube clos par bouchon de caoutchouc étanche, et sous agitation.

Lorsque la réaction est terminée, la solution méthanol-(benzène) préalablement acidifiée par HCl est dialysée contre du méthanol pur.

La récupération des polymères partiellement méthylés se fait par évaporation du solvant. Ils se présentent sous la forme de poudre blanchâtre et sont séchés sous vide à 50°C pendant 24 h.

IV - TRANSFORMATION DES POLYAMINES PARTIELLEMENT METHYLEES SOUS FORME CHLORHYDRATE EN POLYAMINES (SOUS FORME BASIQUE)

Le chlorhydrate de polyamine partiellement méthylé est dissout dans le minimum d'eau bidistillée. Cette solution est passée ensuite sur une résine échangeuse d'anions (Bio-Rad-AG1 X4 100-200 mesh - type styrène - ammonium quaternaire) sous forme OH^- .

La solution basique obtenue est récupérée dans une fiole jaugée et mise à volume. Le dosage potentiométrique de cette solution par HCl N permet de déterminer C_p .

La neutralisation des fonctions basiques fortes (N^+ , OH^-) puis faibles ($-\text{N}^<$) se traduit par deux sauts de potentiel, ce qui permet de calculer τ par le simple rapport des volumes équivalents déterminés par ces deux sauts.

V - MESURES

1) Dosage potentiométrique

Les dosages potentiométriques ont été effectués dans des cellules de mesure thermostatées à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Nous avons utilisé le pH mètre digital RADIOMETER PHM 52.

L'électrode est étalonnée à $\text{pH} = 4,00_5$ et $\text{pH} = 9,19_6$ par des solutions de biphtalate de potassium et de tétraborate de sodium respectivement à $10,21 \text{ g.l}^{-1}$ et $19,07 \text{ g.l}^{-1}$.

Les dosages sont réalisés sous atmosphère d'azote.

a) Forme acide :

(m). mg de poly N-R_1 - N-R_2 ,ESA, HCl (10^{-4} mole environ) sont dissouts dans 20 ml d'eau bidistillée. Le réactif titrant KOH M est ajouté lentement avec agitation de la solution.

b) Forme basique :

La solution basique est préparée de la manière décrite précédemment. 20 ml de solution contenant $3 \cdot 10^{-4}$ mole environ de polymère sont neutralisés par le réactif titrant HCl M , sous agitation.

2) Spectres I.R.

Les spectres d'absorption I.R. ont été enregistrés par le spectrophotomètre PERKIN-ELMER 177. Les films de poly [thio(N-R_1 - N-R_2 aminométhyl)-1 éthylène] sont obtenus par évaporation de solutions benzéniques de polyamine sur fenêtré IRTRAN II. Les films de chlorhydrate de polyamine correspondants sont obtenus par évaporation de solutions méthanoliques de polymère sur fenêtré IRTRAN II. Les films de chlorhydrate de polyamine partiellement méthylée sont obtenus de la même manière, à partir de solutions méthanoliques de polymère.

3) Spectres ^1H RMN

Les spectres ^1H RMN ont été tracés par Monsieur MACHERE (Laboratoire Chimie Organique, Professeur Mr. DUHAMEL) sur le PERKIN-ELMER R 12.

4) Viscosité

Les mesures ont été effectuées à $25,0^\circ\text{C}$ par le viscosimètre automatique FICA (VISCOMATIC M.S).

5) Rotation optique et dispersion rotatoire

Les courbes ORD ont été tracées à l'aide d'un spectro-polarimètre "SPECTROPOL I FICA" à la température de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

6) Dichroïsme circulaire

Les courbes de CD. ont été enregistrées à l'aide d'un dichrographe JASCO J 40.

7) Analyse C,H,N,S

Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de micro analyse du C.N.R.S. (94 320 - THIAIS).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G.D.FASMAN "Poly- α -Amino Acids-Proteins models for conformational Studies", M.Dekker Inc., New-York (1967).
- 2) E.R.BLOUT, F.A.BOVEY, M.GOODMAN and N.LOTAN "Peptides, Polypeptides and Proteins", Proceeding of the Rehovot Symposium on Poly Amino Acids, Polypeptides and Proteins and their biological Implications, Israël, J. Wiley and Sons, New-York (1974).
- 3)a) R.C. SCHULZ et J. SCHWAAB, Makromol. Chem., 87, 90 (1965).
 b) M.GOODMAN et M.D'ALAGNY, J.Polym.Sci.B, 5, 515 (1967).
 c) R.C. SCHULZ et A. GUTHMANN, J.Polym. Sci.B, 5, 1099 (1967).
- 4)a) C.C.PRICE et M.OSGAN, J.Am. Chem.Soc. 78, 4787 (1956).
 b) T.TSENETSUGU, J.FURUKAWA et T.FUENO, Preprint of the 16^{ème} Symposium of Polymer Chemistry, Jap., 1121 (1968) - J.Makromol. Sci., A3, 315 (1969).
- 5) M.VERT, Europ.Polym.J., 8, 513 (1972).
- 6) M.VERT et E.SELEGNY, J.Polym.Sci., Symposium n°42, 1239 (1973).
- 7) E.SELEGNY "Charged and Reactive Polymers", Polyélectrolytes", D.Reidel, Dordrecht (1974), Vol.1, 347.
- 8) C.BRAUD, Thèse Doctorat, ROUEN, 1976, n°C.N.R.S. A.O. 12757.
- 9) J.LEBRIS, Thèse Docteur-Ingénieur, ROUEN, 1976, n°C.N.R.S. A.O. 12354.
- 10) J.HUGUET, Thèse Doctorat, ROUEN, 1974, n°C.N.R.S. A.O.9754
- 11) J.HUGUET, M.SEPULCHRE, M.VERT et N.SPASSKY, résultats à publier.
- 12) J.HUGUET, M.VERT et E.SELEGNY, Europ.Polym. J., 10, 261 (1974).
- 13) J.HUGUET, M.VERT et N.SPASSKY, résultats à publier.
- 14) A.SHATKAY et I.MICHAELI, J.Phys.Chem., 70, 3777 (1966).
- 15) J.HUGUET et M.VERT, Europ.Polym.J., 12, 469 (1976).
- 16) W.G.LLOYD, U.S.Patent, 3,178,396 to Dow Chemical Co.(April 13, 1965).
- 17) M.F.HOOVER, J.Makromol.Sci., A4, 6, 1327 (1976).
- 18) R.M.FUOSS et U.P.STRAUSS, J.Polym.Sci., 3, (2), 246 (1948).
- 19) U.P.STRAUSS et E.G.JACKSON, J.Polym.Sci., 6, (5), 619 (1950).
- 20) W.M.MACLAY et R.M.FUOSS, J.Polym.Sci., 6, (5), 511 (1951).

- 21) U.P.STRAUSS et N.L.GERSHFELD, J.Phys.Chem.,58,747 (1954).
- 22) U.P.STRAUSS, N.L.GERSHFELD et E.CROOK, J.Phys.Chem.60,
577 (1956).
- 23) U.P.STRAUSS et B.L.WILLIAMS, J.Phys.Chem.,65,1390 (1961).
- 24) Y.E.KIRSH, N.R.PAVLOVA et V.A.KABANOV, Europ.Polym.J.,11,
47 (1975).
- 25) Y.E.KIRSH et O.P.KOMAROVA, Vysokomol.Soedin.,Seriya
A,S.S.S.R.,18,191 (1976).
- 26) L.F.FIESER et M.FIESER, "Organic Synthesis",J.Wiley and
Sons Inc., New-York (1967), Vol.1.
- 27) D.DECROOCQ, Ind.Chim.Belge,35, (6),505 (1970).
- 28) Y.DROUGARD et D.DECROOCQ, Bull.Soc.Chim.,9,2972 (1969)
- 29) C.LASSAU et J.G.JUNGERS, Bull.Soc.Chim.,8,2678 (1968).
- 30) R.M.FUOSS, J.Polym.Sci.,3,603 (1948).
- 31) J.MORCELLET-SAUVAGE et C.LOUCHEUX,Makromol.Chem.,176,315 (1975).
(1975).
- 32) J.C.SALAMONE, S.C.ISRAEL, P.TAYLOR et B.SNIDER,J.Polym.Sci.
Symposium n°45,65 (1973).
- 33) H.KAWABE,Bull.Soc.Chim.Japan,47, (12),2936 (1974).
- 34) A.C.COPE "Organic Reactions",J.Wiley and Sons,Inc.,New-York,
Vol.11, chap.n°5,317 (1960).
- 35) S.MAKINO et S.SUGAI,J.Polym.Sci.,A2, (5),1013 (1967).
- 36) J.C.FANG, U.S.Patent,3,310,540 to Dupont de Nemours
(March 21, 1967).
- 37) W.B.JENSEN, Chemistry,47, (5),15 (1974).
- 38) R.D.SCHUETZ et R.L.JACOBS, J.Org.Chem.,26,3467 (1965).
- 39) J.HUGUET, M.VERT, N.SPASSKY et E.SELEGNY, Makromol. Chem.,170,
23 (1973).
- 40) E.J.GOETHALS, W.DRIJVERS, D.V.OOTEHEMS et A.M.BUYLE, J.
Macromol. Sci.,A7, (7),1375 (1973).
- 41) E.J.GOETHALS, Makromol.Chem.,175,1309 (1974).
- 42) J.L.LAMBERT, D.V.OOTEGHEM et E.J.GOETHALS,J.Polym.Sci.,A1,
3055 (1971).

- 43) D.V.OOTEGHEM, W.V.CRAEYNEST et E.J.GOETHALS, Makromol. Chem., 175, (4), 1309 (1974).
- 44) N.SPASSKY et P.SIGWALT, Europ. Polym. , 7, 7 (1971).
- 45) N.SPASSKY, P.DUMAS, M.SEPULCHRE et P.SIGWALT, J. Polym. Sci., Symposium n°52, 327 (1975).
- 46) M.SEPULCHRE, Thèse Doctorat, PARIS, 1974, n°C.N.R.S. A.O. 9668.
- 47) L.G. THOME, Bek., 36, 582 (1903).
- 48) G.MULLER, Thèse Doctorat, ROUEN, 1967, n°C.N.R.S. A.O. 1918.
- 49) C.RIPOLL, Thèse 3^{ème} cycle, PARIS, 1970.
- 50) A.KATCHALSKY et J.GILLIS, Rec. Trav. Chim., 68, 879 (1949).
- 51) A.ARNOLD et J.Th. G.OVERBEEK, Rec. Trav. Chim., 69, 192 (1950).
- 52) A. KATCHALSKY, J.MAZUR et P.S. SPITNIK, J. Polym. Sci., 23, 513 (1957).
- 53) M.NAGASAWA et A.HOLTZER, J. Am. Chem. Soc., 86, 538 (1964).
- 54) C.J.BLOYS Van TRESLONG, A.J.STAVERMAN, J. Roy. Neth. Chem. Soc., 93, (6), 171 (1974).
- 55) D.O.JORDAN, T.KURUCSEV, Polymer, 1, 193 (1960).
- 56) D.O.JORDAN, T.KURUCSEV et R.L.DARSKUS, Polymer, 6, 303 (1965).
- 57) C.LOUCHEUX, Congrès de Chimie Macromoléculaire, TOKYO (1966).
- 58) A.KATCHALSKY, K.ROSENHECK et B.ALTMANN, J. Polym. Sci., 23, 955, (1957).
- 59) G.BARONE, V.CRESCENZI et F.QUADRIFOGLIO, Ric. Sci., 35, 393 (1965).
- 60) V.CRESCENZI, Adv. Polym. Sci., 5, 358 ((1968).
- 61) J.C.FENYO, Thèse Doctorat, ROUEN, 1974, n° C.N.R.S. A.O. 10013.
- 62) P.L.DUBIN, Ph. D. Thesis, NEW-JERSEY, (1970); Diss. Abstr. Int. B., 31, (8), 4609 (1971).
- 63) K.LINDERSTRØM-LANG, Arch. Biochem., 11, 191 (1946).
- 64) K.LINDERSTRØM-LANG et S.O.NIELSEN, "Electrophoresis" M. Bier, Ed., Academic Press, Inc., New-York (1959).

- 65) E.TANNENBAUM, E.M.COFFIN et A.J.HARRISON, J.Chem.Phys.,
21, 311 (1953).
- 66) P.URNES et P.DOTY " Advances in Protein Chemistry "
C.B.Anfinsen Jr., M.Lanson, K.Bailey et J.T.Edsall Ed., Academic
Press, Inc., New-York, 16, 401 (1961).
- 67) F.CIARDELLI et P.SALVADORI " Fundamental Aspects and Recent
Developments in ORD and CD " Heyden and Son LTD Ed., New-York,
(1973).
- 68) C.BRAUD et M.VERT, Polymer, 16, 115 (1975).
- 69) A.G. MERCK "Méthodes d'analyses complexométriques par les
titriplex", DARMSTADT, 3ème édition française.

